



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

“Estudo da atividade eletrocatalítica de eletrodos ternários contendo
Pt, Ru e Mo para a eletroxidação do metanol”.

Ana Carolina Ribeiro Aguiar

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

RIBEIRÃO PRETO -SP

2010



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

“Estudo da atividade eletrocatalítica de eletrodos ternários contendo
Pt, Ru e Mo para a eletroxidação do metanol”.

Ana Carolina Ribeiro Aguiar

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

ORIENTADOR: PROF. DR. PAULO OLIVI

RIBEIRÃO PRETO -SP

2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Aguiar, Ana Carolina Ribeiro.

Estudo da atividade eletrocatalítica de eletrodos ternários contendo Pt, Ru e Mo para a eletroxidação do metanol. Ribeirão Preto, 2010.

146 p. : il. ; 30cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientador: Olivi, Paulo.

1. Eletroquímica. 2. Oxidação Metanol. 3. Platina - Rutênio. 4. Molibdênio.

*Primeiramente a **DEUS**, porque com **ELE** nada é impossível...*

Aos meus Pais, Sônia e Sebastião, que me ensinaram o que é amor incondicional, dedico este trabalho. E uma singela homenagem a quem sempre foi meu porto seguro...

Because You Loved Me

*For all those times you stood by me,
Por todas as vezes que você me apoiou,
For all the truth that you made me see,
Por toda a verdade que você me fez enxergar,
For all the joy you brought to my life,
Por toda a alegria que você trouxe para minha vida,
For all the wrong that you made right,
Por tudo de errado que você transformou em certo,
For every dream you made come true,
Por todo sonho que você tornou realidade,
For all the love I found in you, I'll be forever thankful,
Por todo o amor que encontrei em você, eu serei eternamente grata,
You're the one who held me up, never let me fall,
Você é quem me sustentou, nunca me deixou cair,
You're the one who saw me through, through it all.
Você é quem me acompanhou, através disso tudo.*

*You were my strength when I was weak,
Você foi minha força quando eu estive fraca,
You were my voice when I couldn't speak,
Você foi minha voz quando eu não pude falar,
You were my eyes when I couldn't see
Você foi meus olhos quando eu não pude ver,
You saw the best there was in me,
Você viu o melhor que havia em mim,
Lifted me up when I couldn't reach,
Me ergueu quando eu não consegui alcançar,
You gave me faith 'cause you believed,
Você me deu fé porque você acreditou,
I'm everything I am because you loved me.
Eu sou tudo o que sou porque você me amou.*

*You gave me wings and made me fly,
Você me deu asas e me fez voar;
You touched my hand I could touch the sky,
Você tocou minha mão e eu pude tocar o céu,
I lost my faith you gave it back to me,
Eu perdi minha fé, você devolveu-a,
You said no star was out of reach,
Você disse que estrela nenhuma estava fora de alcance,
You stood by me and I stood tall,
Você me apoiou e eu fiquei de pé,
I had your love I had it all,
Eu tive seu amor, eu tive tudo,
I'm grateful for each day you gave me,
Sou grata por cada dia que você me deu,
Maybe I don't know that much but I know this much is true,
Talvez eu não saiba tanto, mas eu sei que isto é verdade
I was blessed because I was loved by you.
Eu fui abençoada porque fui amada por você.*

*You were always there for me,
Você sempre esteve lá para mim,
Your tender wing that carried me,
O vento carinhoso que me levava,
Out in the dark shining your love into my life,
Uma luz no escuro, brilhando, seu amor na minha vida,
You've been my inspiration,
Você tem sido minha inspiração,
Through the lies you were the truth,
Entre mentiras você foi a verdade,
My world is a better place because of you.
Meu mundo é um lugar melhor por sua causa.*

Amo Vocês! Obrigada!!!

*Aos meus querido irmãos **Claudio e Paulo Henrique**
que me fizeram entender o significado das palavras:
amor, união e cumplicidade.
Agradeço todos os dias pelo simples fato de vocês existirem.
Obrigada pelo amor, carinho, apoio e torcida sempre!!!
Amo Vocês!!!*

*Ao Prof. Dr. **Paulo Olivi**, pela paciência,
pela atenção, pelo incentivo sempre
e principalmente,
pela confiança e amizade.*

Aos meus grandes amigos

Marina (sem choro), Ana Paula, Andréa, Bruno e Juliana:

...I'll be there for you

When the rain starts to pour

I'll be there for you

Like I've been there before

I'll be there for you

'Cause you're there for me too...

Obrigada por vocês estarem lá, sempre!!!

Agradecimentos...

...À Prof.^a Dra. **Adalgisa Rodrigues de Andrade** pela atenção, sugestões e pela amizade.

...Ao Prof. Dr. **Herenilton Oliveira** pela ajuda nas horas precisas, pelos momentos de descontração e pela amizade.

...Aos meus queridos primos, **Carla, Heitor, Yan e Lála**, que me apoiaram nas horas precisas.

...À **minha madrinha e à minha afilhada** que continuam acreditando em mim.

...À toda a **minha família** que, de longe ou de perto, nunca deixou faltar carinho e amor.

...Às minhas cunhadinhas, **Carol e Tai**, pelos momentos inesquecíveis em família.

...Aos meus queridos amigos: **Aline, Ana Paula, Andréa, Bruno, Carmona, Claudita, Chico, Fabiana, Jamanta, Juliana, Juliane, Marina, Silvio, Tânia** pelas risadas, baladas, brigas e principalmente pelo apoio sempre.

...Aos amigos do laboratório: **Ângelo, Carmona, Elén, Fá, Fran, Gabi, Ju, Lívia, Luíza, Paulo, Perê, Netão, Stopa, Tiaguinho, Tiago e XYZ**.

...Aos **funcionários** do Departamento de Química e da Secretaria da Pós Graduação.

...Ao Prof. Dr. **Kouakou Boniface Kokoh** da Universidade de Poitiers pelas medidas de MET.

...Ao **Gallo** do Instituto de Física USP-SC pelas medidas de EDX.

...Ao **Lorivaldo** do Departamento de Química – FFCLRP pelas medidas de Raios-X.

...Ao **Peter** do Instituto de Química UNESP pelas medidas de XPS.

...À Capes e ao Cnpq pela bolsa e auxílios financeiros concedidos.

...Ao *Departamento de Química da FFCLRP* por fornecer condições para a realização deste trabalho.

...À todos que direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Sumário

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabela.....	iv
Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos.....	v
Resumo.....	vii
Abstract.....	ix
1 – Introdução	
1.1 – Aspectos Gerais.....	1
1.2 – Células a Combustível.....	5
1.2.1 – Células a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons.....	11
1.2.2 – Células a Combustível de Metanol Direto (DMFC).....	12
1.3 – Metanol.....	15
1.3.1 – A Oxidação do Metanol.....	16
1.4 – Molibdênio.....	21
1.5 – Metodologia de Preparação.....	26
2 – Objetivo.....	30
3 – Procedimento Experimental	

3.1 – Reagentes.....	31
3.2 – Equipamentos.....	32
3.3 – Célula Eletroquímica.....	33
3.4 – Preparação das Resinas Precursoras por Pechini.....	35
3.4.1 – Preparação da resina Precursora de Platina.....	35
3.4.2 – Preparação da resina Precursora de Rutênio.....	35
3.4.3 – Preparação da resina Precursora de Molibdênio.....	35
3.5 – Padronização das Resinas Precursoras.....	36
3.5.1 – Padronização da Resina Precursora de Platina.....	36
3.5.2 – Padronização das Resinas Precursoras de Rutênio e Molibdênio.....	36
3.6 – Tratamento Térmico do Carbono.....	37
3.7 – Preparação dos Pós Ultrafinos de $Pt_yRu_wMo_z/C$	37
3.8 – Preparação dos Eletrodos de $Pt_yRu_wMo_z/C$	38
3.9 – Caracterização dos Eletrocatalisadores de $Pt_yRu_wMo_z/C$	39
3.9.1 – Difração de Raios X.....	39
3.9.2 – Espectroscopia Dispersiva de Raios X.....	40
3.9.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	40
3.9.4 – Espectroscopia de Fotoelétrons induzida por Raios X.....	41
3.9.5 – Caracterização Eletroquímica.....	42

3.10 – Estudos de Adsorção e Oxidação de CO.....	42
3.11 – Estudos de Oxidação de Metanol.....	43
3.12 – Teste em Célula a Combustível de Metanol Direto.....	44
4 – Resultados e Discussão	
4.1 – Caracterização dos Eletrocatalisadores.....	46
4.1.1 – Difração de Raios X.....	46
4.1.2 – Espectroscopia Dispersiva de Raios X.....	53
4.1.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	54
4.1.4 – Potencial de Circuito Aberto.....	62
4.1.5 – Voltametria Cíclica.....	66
4.1.6 – Espectroscopia de Fotoelétrons induzida por de Raios X.....	84
4.2 – Estudos de Adsorção e Oxidação de CO.....	98
4.3 – Estudos de Oxidação de Metanol.....	116
4.4 – Teste em Célula a Combustível de Metanol Direto.....	128
5 – Considerações Finais.....	131
6 – Referências Bibliográficas.....	133

Lista de Figuras

Figura 1: Representação esquemática de uma célula a combustível e suas reações....	6
Figura 2: Princípio de um eletrolisador e princípio de uma célula a combustível.....	7
Figura 3: Possíveis vias de oxidação do metanol.....	17
Figura 4: Etapas reacionais envolvidas na preparação dos precursores poliméricos..	28
Figura 5: Ilustração da célula eletrolítica.....	34
Figura 6: Conexão elétrica e montagem do eletrodo de trabalho.....	38
Figura 7: Preparação do MEA.....	44
Figura 8 : Montagem da Célula a Combustível.....	45
Figura 9 : Difractogramas dos eletrocatalisadores binários contendo Pt e Ru.....	47
Figura 10 : Difractogramas dos eletrocatalisadores binários contendo Pt e Mo.....	47
Figura 11 : Difractogramas dos eletrocatalisadores ternários contendo Pt, Ru e Mo....	49
Figura 12: Micrografias dos eletrocatalisadores.....	57
Figura 13: Histogramas de distribuição de tamanho de partículas.....	61
Figura 14: Valores de Potencial de Circuito Aberto para os eletrodos recém preparados em função da concentração de platina em solução de eletrólito suporte $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	65
Figura 15: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de trabalho registrados em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 1,4 V.....	72
Figura 16: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos binários contendo Pt e Mo registrados em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à 50 mV s^{-1} entre 0,05 e 0,9 V.....	75
Figura 17: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt e Mo em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ preparados com suspensão envelhecida por 0, 7 e 14 dias.....	78
Figura 18: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos $\text{Pt}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}/\text{C}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ entre 0,05 e 0,9 V à 50 mVs^{-1} por 150 ciclos.....	81

Figura 19: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Pt lisa em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ + espécies de molibdênio solubilizadas.....	82
Figura 20: Espectros fotoeletrônicos dos electrocatalisadores binários de platina e molibdênio.....	86
Figura 21: Espectros fotoeletrônicos do electrocatalisador $\text{Pt}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}$	88
Figura 22: Espectros fotoeletrônicos do electrocatalisador $\text{Pt}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}$	90
Figura 23: Espectros fotoeletrônicos do electrocatalisador $\text{Pt}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}$ envelhecido 14 dias sem nafion®	92
Figura 24: Espectros fotoeletrônicos do electrocatalisador $\text{Pt}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}$ envelhecido 14 dias com nafion®	94
Figura 25: Voltamogramas cíclicos obtidos após adsorção de CO registrados em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à 50 mV s^{-1} entre $0,05$ e $0,9 \text{ V}$	104
Figura 26: Voltamogramas cíclicos obtidos após adsorção de CO para os eletrodos envelhecidos por 7 dias.....	109
Figura 27: Voltamogramas cíclicos obtidos após adsorção de CO para os eletrodos envelhecidos por 14 dias.....	113
Figura 28: Teste para a escolha de potencial realizado com o eletrodo $\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,15}\text{Mo}_{0,15}$, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com os eletrodos preparados com suspensão envelhecida por 0, 7 e 14 dias.....	117
Figura 29: Cronoamperogramas para os eletrodos de trabalho à 600 mV por 2 horas, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	119
Figura 30: Cronoamperogramas para os eletrodos de trabalho à 600 mV por 1 hora, em nova solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	119
Figura 31: Cronoamperogramas para os eletrodos de trabalho à 400 mV por 2 horas em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com os eletrodos preparados sem o envelhecimento da suspensão.....	121
Figura 32: Cronoamperogramas para os eletrodos de trabalho à 400 mV por 1 hora em nova solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com os eletrodos preparados sem o envelhecimento da suspensão.....	121
Figura 33: Cronoamperogramas para os eletrodos de trabalho à 400 mV por 2 horas em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com os eletrodos preparados com suspensão envelhecida por 7 dias.....	122
Figura 34: Cronoamperogramas para os eletrodos de trabalho à 400 mV por 1 hora em nova solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com os eletrodos preparados com suspensão envelhecida por 7 dias.....	122
Figura 35: Cronoamperogramas para os eletrodos de trabalho à 400 mV por 2	

horas em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com os eletrodos preparados com suspensão envelhecida por 14 dias.....	123
Figura 36: Cronoamperogramas para os eletrodos de trabalho à 400 mV por 1 horas em nova solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com os eletrodos preparados com suspensão envelhecida por 14 dias.....	123
Figura 37: Curvas de polarização para o electrocatalisador $\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,15}\text{Mo}_{0,15}/\text{C}$ obtidas à 50 e 70 °C com solução de CH_3OH 2 mol L^{-1} e pressão de O_2 de 2 bar.....	128
Figura 38: Curvas de polarização para o electrocatalisador $\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,15}\text{Mo}_{0,15}/\text{C}$ obtidas à 50 e 70 °C com solução de CH_3OH 2 mol L^{-1} e pressão de O_2 de 2 bar.....	129

Lista de Tabelas

Tabela I: Tipos de células a combustível e suas características principais.....	8
Tabela II: Reagentes Utilizados.....	32
Tabela III: Concentrações das soluções precursoras após padronização.....	37
Tabela IV: Composições nominais selecionadas para preparação dos eletrodos.....	38
Tabela V: Tamanho médio de cristalito calculado por DRX.....	52
Tabela VI: Composições nominais e experimentais obtidas por EDX.....	53
Tabela VII: Tamanho médio de cristalito calculado por MET.....	59
Tabela VIII: Valores de potenciais padrão para Pt, Ru e Mo.....	63
Tabela IX: Valores de potenciais padrão para Pt, Ru e Mo corrigidos para pH = 0....	63
Tabela X: Componentes estruturais e suas composições obtidas por XPS.....	85
Tabela XI: Composições atômica obtidas por XPS.....	97
Tabela XII: S_{EAS} para os eletrodos de PtRuMo/C.....	115
Tabela XIII: Valores de i após as cronoamp. para os eletrodos PtRuMo/C.....	120
Tabela XIV: Densidades de i para os eletrodos sem o envelhecimento da suspensão.	125
Tabela XV: Densidades de i para os eletrodos com suspensão envelhecida (7 dias)...	125
Tabela XVI: Densidades de i para os eletrodos suspensão envelhecida (14 dias).....	126

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

Å	ångström
AFC	Célula a Combustível Alcalina
ATP	Adenosina Trifosfato
°C	Graus Celsius
°C min ⁻¹	Graus Celsius / minuto
cm	centímetro
cm ²	centímetro quadrado
cm ² mg ⁻¹	centímetro quadrado / miligrama
DMFC	Célula a Combustível de Metanol Direto
DRX	Difração de Raios X
e ⁻	elétron
E ₀	Potencial Padrão
E _{ca}	Potencial de Circuito Aberto
eV	elétron volt
EDX	Espectroscopia Dispersiva de Raios X
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
g	grama
h	hora
JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standard
kg	quilograma
kV	quilovolt
kW	quilowatt
kW h kg ⁻¹	quilowatt hora / quilograma
L	litro
mA	miliampère
mA cm ⁻²	miliampère / centímetro quadrado
MCFC	Célula a Combustível de Carbonato Fundido
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
mg	miligrama
mg cm ⁻²	miligrama / centímetro quadrado
m ² g ⁻¹	metro quadrado / grama
min	minuto
mL	mililitro

mol g de resina ⁻¹	mol / grama de resina
mol L ⁻¹	mol / litro
mV	milivolt
mV s ⁻¹	milivolt / segundo
mW cm ⁻²	miliwatt / centímetro quadrado
MΩ cm ⁻¹	megaohm / centímetro
nm	nanômetro
p.a.	para análise
PAFC	Célula a Combustível de Ácido Fosfórico
PEMFC	Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons
pH	antilog da concentração hidrogeniônica
ppm	parte por milhão
s	segundo
S _{EAS}	Área Superficial Eletroquimicamente Ativa
SOFC	Célula a Combustível de Óxidos Sólidos
t	tamanho médio de cristalitos / nm, tempo / s
u.a.	unidades arbitrárias
V	Volt
VC	Voltametria Cíclica
vs	versus
W	watt
W cm ⁻²	watt / centímetro quadrado
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por Raios X
λ	comprimento de onda / nm
μA	microampère
μA cm ⁻²	microampère / centímetro quadrado
μA μg ⁻¹	microampère / micrograma
μC	microcoulomb
μC cm ⁻²	microcoulomb / centímetro quadrado
μL	microlitro
v	velocidade de varredura de potencial / mV s ⁻¹
θ	ângulo de incidência do feixe de raios X / graus

Resumo

No presente trabalho foram preparados eletrocatalisadores contendo Pt_yRu_w/C , Pt_yMo_z/C e $Pt_yRu_wMo_z/C$ pela metodologia de decomposição térmica de precursores poliméricos com a finalidade de investigar a atividade catalítica destes materiais frente a reação de eletrooxidação do metanol.

A caracterização dos eletrocatalisadores foi realizada por técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia dispersiva de raios X (EDX) e espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS). O comportamento eletroquímico dos eletrodos foi avaliado por voltametria cíclica e a atividade eletrocatalítica para a eletrooxidação do metanol foi avaliada por cronoamperometria. A fim de normalizar as correntes obtidas durante a eletrooxidação do metanol os eletrodos também foram caracterizados por adsorção e oxidação de CO.

Os resultados obtidos mostraram que a metodologia de preparação permitiu a obtenção de eletrocatalisadores com dispersão homogênea, estequiometria controlada e com tamanhos de partículas da ordem de nanômetros.

Os eletrocatalisadores preparados são compostos basicamente por Pt e óxidos de platina, óxido de rutênio e óxidos de molibdênio e não há evidências da formação de ligas metálicas.

O comportamento eletroquímico dos materiais foi investigado e verificou-se a solubilização do MoO_3 inicialmente presente na superfície do eletrodo, formando espécies MoO_4^{2-} e transições Mo^{6+}/Mo^{4+} e Mo^{5+}/Mo^{6+} , com os óxidos de molibdênio apresentando estruturas não-estequiométricas. O envelhecimento dos catalisadores em solução aquosa mostrou que a solubilização MoO_3 leva a um comportamento voltamétrico diferente

dependendo do período de envelhecimento.

Os resultados obtidos para a eletrooxidação do metanol mostraram que os eletrodos ternários apresentam maior estabilidade e atividade catalítica quando comparados com os eletrodos de Pt/C e com os eletrodos binários contendo Pt_yRu_w/C e Pt_yMo_z/C .

Abstract

In the present work electrocatalysts containing $\text{Pt}_y\text{Ru}_w/\text{C}$, $\text{Pt}_y\text{Mo}_z/\text{C}$ and $\text{Pt}_y\text{Ru}_w\text{Mo}_z/\text{C}$ were prepared by thermal decomposition of polymeric precursors methodology in order to investigate the catalytic activity of these materials toward methanol electrooxidation reaction.

The electrocatalysts characterization was carried out by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) e X-ray photo-electron spectroscopy (XPS). The electrodes electrochemical behavior was evaluated by cyclic voltammetry and the electrocatalytic activity toward methanol electrooxidation was evaluated by chronoamperometry. Aiming at normalize the currents obtained during the methanol electrooxidation the electrodes were also characterized by CO adsorption and oxidation.

The preparation methodology allowed the production of electrocatalysts with homogenous dispersion, controlled stoichiometry and nanometric particles size.

The electrocatalysts are basically composed from Pt and platinum oxides, ruthenium oxide and molybdenum oxides and there is no evidence of alloy formation.

The materials electrochemical behavior was investigated and it was verified that the MoO_3 , initially present on the electrode surface, solubilizes, forming MoO_4^{2-} species. $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{4+}$ and $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ transitions were also observed, with molybdenum oxides presenting non-stoichiometric structures.

The catalysts aging in aqueous solution showed that MoO_3 solubilization leads to different voltammetric behavior depending on aging period.

The methanol electrooxidation results showed that the ternary electrodes presented higher stability and catalytic activity when compared with Pt/C and $\text{Pt}_y\text{Ru}_w/\text{C}$ e $\text{Pt}_y\text{Mo}_z/\text{C}$ electrodes.

Capítulo I

CAPÍTULO I

1 – Introdução

1.1 – Aspectos Gerais

O aumento da poluição, principalmente nos grandes centros urbanos, é um dos fatores motivadores para o desenvolvimento de pesquisas de tecnologias não poluentes e para promover o aumento da eficiência de fontes energéticas já existentes.

Nos dias de hoje, a maior parte da energia utilizada no mundo é proveniente da queima de combustíveis fósseis em processos térmicos de baixa eficiência que produzem quantidades consideráveis de poluentes (CO_2 , CO , NO_x , SO_x)¹. A utilização desses processos contribui significativamente com o aumento da poluição atmosférica, aquecimento global, efeito estufa, etc. Estes fenômenos têm sido debatidos e estudados em todo o mundo na tentativa de minimizar a emissão de poluentes e proteger o meio ambiente².

O setor de transportes representa uma parte significativa quando se trata de consumo de energia e acaba por contribuir consideravelmente para o aumento da poluição atmosférica. Apesar dos veículos mais novos emitirem uma menor quantidade de poluentes quando comparados com os modelos mais antigos, estes ainda contribuem para o aumento nos níveis de poluição atmosférica. Para que haja uma diminuição real na emissão de poluentes relacionada ao setor de transportes é necessário que grande parte da frota de veículos existentes, com motores de combustão interna, seja substituída por veículos com motores elétricos².

O grande desenvolvimento econômico e industrial acarretou um enorme aumento na

demanda de energia em todos os níveis da sociedade³.

Uma das alternativas para a geração de energia, são as células a combustível cujo desenvolvimento de tecnologia e funcionamento vem sendo alvo de estudos desde a década de 50⁴.

A partir da primeira crise petrolífera, na década de 70, passou-se a considerar o hidrogênio como uma possível fonte de energia, através da conversão electroquímica, utilizando a tecnologia de células de combustível, que até então tinham como grande aplicação prática a utilização em missões espaciais.

As células a combustível representam atualmente uma das alternativas mais promissoras na solução dos problemas de geração de energia elétrica limpa e com alta eficiência em sistemas estacionários, portáteis e móveis, podendo ser utilizada em diversas áreas⁵. Este considerável sucesso é fruto do esforço de dedicados investigadores nas décadas passadas. O progresso constante foi feito em vários campos, tais como catálise, eletrólitos, estrutura do eletrodo, compreensão teórica da difusão do gás e na engenharia da célula combustível. Isto se estende também as células a combustível de metanol direto (DMFCs), que por muito tempo foram consideradas como a tecnologia mais difícil da célula a combustível devido a passagem do metanol pela membrana e a baixa eficiência catalítica⁵.

Entretanto, esses sistemas, apesar de atrativos e benéficos ao meio ambiente ainda não são tecnológica e comercialmente viáveis. Existem problemas quase sempre associados à falta de materiais apropriados ou ao alto custo de produção para competir com a tecnologia existente.

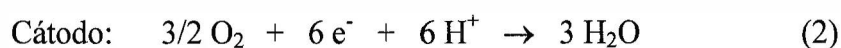
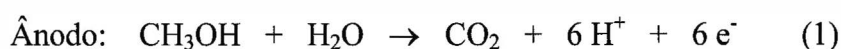
A platina é o principal metal utilizado nos eletrocatalisadores, podendo ser usada tanto para a oxidação anódica quanto para a redução catódica, aumentando consideravelmente a cinética das reações eletródicas e possibilitando o desenvolvimento tecnológico das células a combustível. Por outro lado, o alto custo da platina e o comprometimento das reservas no

caso de um uso generalizado, limitam sua utilização. Com o advento dos eletrodos de difusão a gás, esta limitação foi significativamente reduzida, pois a platina na forma de nanopartículas é dispersa em carbono de alta área superficial, sendo necessário apenas pequenas quantidades de metal (frações de mg cm^{-2}) para catalisar as reações¹.

O hidrogênio, principal combustível utilizado nas células a combustível, apresenta também alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura. A compressão, o armazenamento e a distribuição do hidrogênio requerem tecnologias relativamente sofisticadas e de custo elevado, o que dificulta o uso deste combustível em certas aplicações que seriam de grande impacto, como a utilização em veículos e em equipamentos portáteis.

Devido a esta constatação, têm surgido muitos esforços para desenvolver células a combustível que possam operar diretamente com combustíveis líquidos⁶. Nesse sentido, o combustível que atualmente apresenta resultados encorajadores para ser utilizado diretamente é o metanol¹.

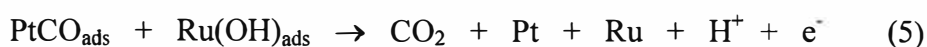
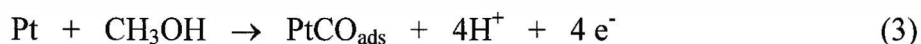
O metanol tem sido utilizado diretamente como combustível em células de membrana trocadora de prótons ou “Direct Methanol Fuel Cell” (DMFC)¹. Esta célula é alimentada com metanol na forma de vapor ou líquido e opera em baixas temperaturas ($< 100^\circ\text{C}$). As reações que ocorrem nas células a metanol direto são:



A reação de eletrooxidação completa do metanol produz 6 elétrons e o potencial padrão da DMFC é de 1,20 V. Entretanto, a reação é bastante lenta, como resultado da formação de intermediários fortemente adsorvidos como o monóxido de carbono (CO_{ads}), resultando em potenciais operacionais bem menores. A oxidação desses intermediários a CO_2 requer a

participação de espécies que contem oxigênio (OH, H₂O), que devem ser adsorvidas também nos sítios ativos do catalisador. A platina sozinha não é suficientemente ativa para a oxidação do CO_{ads} a CO₂ porque essas espécies se formam em potenciais relativamente elevados. Por isso, na presença de CO, é necessário utilizar materiais alternativos como ligas binárias. Nestes catalisadores, o metal ligado à platina forma óxidos superficiais em potenciais mais baixos facilitando a oxidação dos intermediários da reação, através do chamado mecanismo bifuncional⁷.

Dentre os catalisadores binários que têm sido exaustivamente estudados, o catalisador de PtRu demonstra o melhor desempenho para a eletrooxidação do metanol nas DMFCs⁸. Como dito anteriormente, essa melhoria da atividade catalítica quando comparado com a Pt pura pode ser atribuído ao mecanismo bifuncional destes catalisadores, que apresenta as seguintes reações⁹:



A presença da Pt livre é essencial para a reação de abstração do hidrogênio do metanol (reação 3). Acredita-se que a formação das espécies OH adsorvidas (reação 4) seja a etapa limitante na reação de oxidação do CH₃OH a CO₂. Esta reação ocorre em potenciais mais baixos no caso do rutênio e, até agora, os catalisadores de PtRu tem mostrado o melhor desempenho como catalisadores anódicos para as DMFCs⁹.

Entretanto, o uso do catalisador de PtRu ainda não consegue eliminar completamente as espécies CO, o que impede a oxidação completa do metanol a CO₂. Assim, se faz necessário a melhoria da atividade eletrocatalítica dos catalisadores de PtRu na tentativa de reduzir ou

eliminar completamente as espécies CO intermediárias e aumentar a eficiência das DMFCs¹⁰.

Com esse intuito, alguns grupos de pesquisa tem modificado os catalisadores de PtRu pela adição de óxidos de metais de transição, tais como MoO_x¹¹, VO_x¹², WO_x¹³, CeO_x¹⁰, entre outros, e o que se observa é que os catalisadores modificados apresentam uma atividade catalítica maior do que os catalisadores convencionais de PtRu¹⁰.

1.2 – Células a Combustível

Um novo conceito tecnológico de geração de energia surgiu nas últimas décadas. As palavras “Células a Combustível”, começaram a ser pronunciadas com uma maior frequência, embora esta tecnologia ainda não esteja bem estabelecida e tampouco já tenha um mercado garantido⁴.

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química de uma reação em energia elétrica. A estrutura básica de uma célula combustível consiste em uma camada de eletrólito em contato com um ânodo e um cátodo porosos. Em princípio, as células a combustível são baterias de funcionamento contínuo, que produzem corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível gasoso, geralmente hidrogênio. Em uma célula a combustível típica, os combustíveis gasosos são continuamente inseridos no compartimento anódico e um oxidante (O₂) é continuamente inserido no compartimento catódico. As reações eletroquímicas ocorrem nos eletrodos produzindo assim corrente elétrica¹⁴.

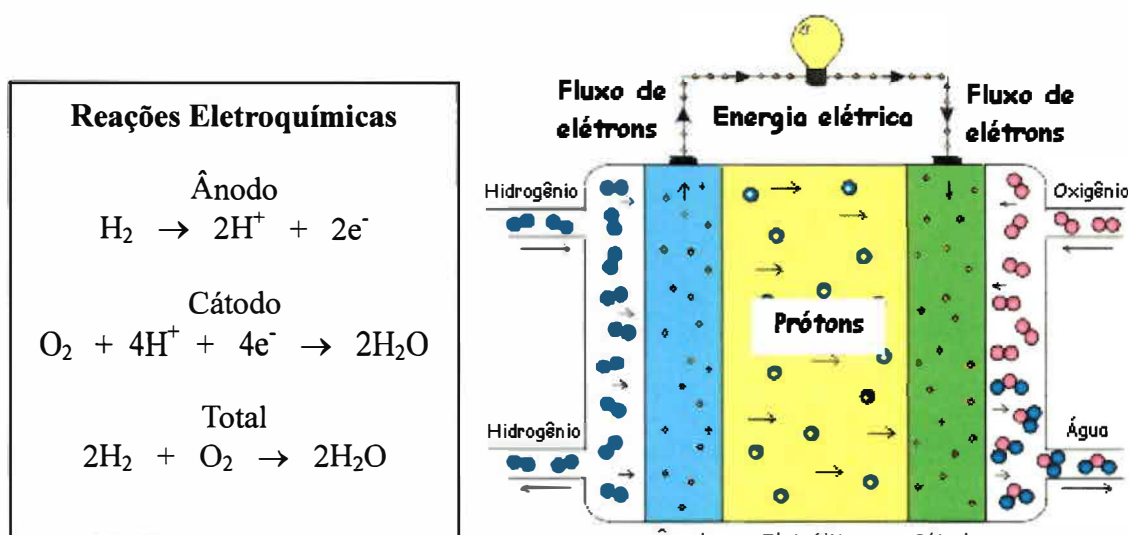


Figura 1: Representação esquemática de uma célula a combustível e suas reações.

O princípio de funcionamento das células a combustível foi descoberto pelo pesquisador, William Robert Grove, em 1839, por acidente durante um experimento de eletrólise. Grove observou que após desconectar a bateria e conectar os eletrodos uma corrente fluía na direção oposta, consumindo os gases hidrogênio e oxigênio (Figura 2). Ele nomeou este dispositivo de bateria a gás, a qual era constituída por eletrodos de platina colocados em tubos com hidrogênio e oxigênio, imersos em um banho de ácido sulfúrico diluído. Esse sistema era capaz de gerar tensão de aproximadamente um volt. No entanto, devido a problemas de corrosão dos eletrodos e da instabilidade dos materiais, a célula a combustível de Grove não era aplicável¹⁵.

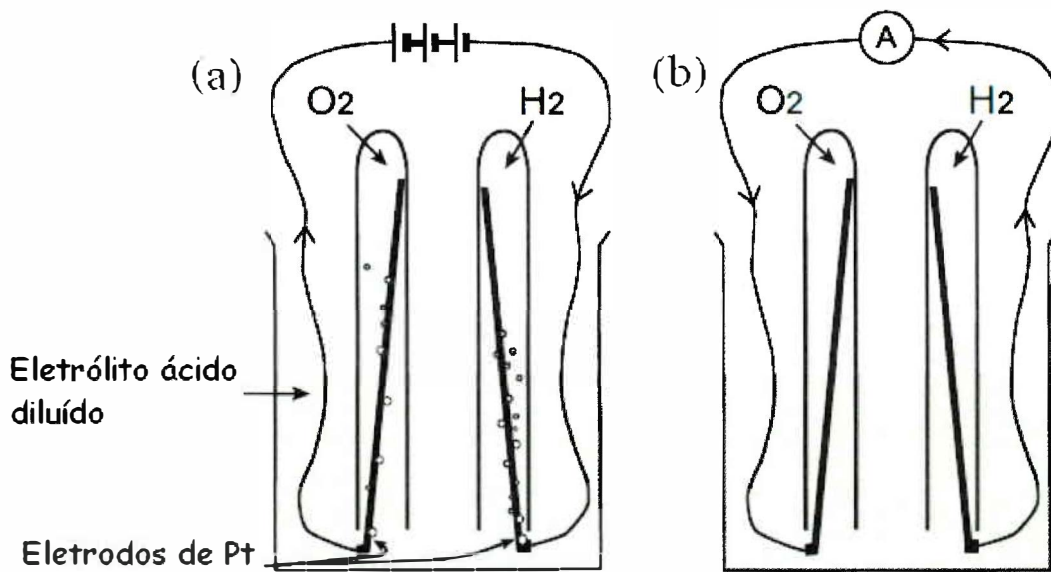


Figura 2: (a) princípio de um eletrolisador; (b) princípio de uma célula a combustível¹⁵.

Após a construção da primeira célula a combustível, em 1839, as pesquisas sobre essa nova tecnologia ficaram estagnadas, até 1939, quando o engenheiro britânico Francis Thomas Bacon desenvolveu a primeira célula a combustível funcional, que operava a 200°C, sob pressão, utilizando eletrólito alcalino. A partir daí, novas pesquisas foram desenvolvidas e, em 1959, um grupo de pesquisadores conduzidos por Harry Ihrig construiu 15 células a combustível, de 5 kW, para a empresa Allis Chalmers. Estas células utilizavam hidróxido de potássio como eletrólito suporte e hidrogênio e oxigênio como reagentes. Em 1960, Bacon e seus colaboradores, construíram uma nova unidade de 5 kW capaz de gerar energia suficiente para colocar em funcionamento uma máquina de soldar. E após a concessão de patentes a Bacon e seus colaboradores, os conceitos desenvolvidos por eles foram utilizados no programa espacial norte-americano para prover eletricidade às aeronaves¹⁶.

Atualmente, existem vários tipos de células a combustível que se encontram em diferentes etapas de desenvolvimento e podem ser classificadas de diversas maneiras: dependendo da combinação do tipo de combustível e oxidante; de onde o combustível é processado na célula, do tipo de reforma do combustível (externa ou interna); do tipo do

eletrólito utilizado; da temperatura de operação; etc. Mas a classificação mais comum das células a combustível é feita pelo tipo de eletrólito utilizado e pela temperatura de operação¹⁴.

A tabela I apresenta os diferentes tipos de células a combustível, bem como suas características principais e uma breve descrição dos diferentes tipos de célula será feita a seguir.

Tabela I: Tipos de células a combustível e suas características principais

<i>Tipo</i>	<i>Eletrólito (espécie transportada)</i>	<i>Faixa de Temperatura. (°C)</i>	<i>Tolerância a CO₂</i>	<i>Tolerância a CO</i>
<i>Alcalina (AFC)</i>	KOH (OH ⁻)	60 – 90	não	ruim
<i>Membrana (PEMFC)</i>	Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺)	60 - 90	sim	ruim
<i>Ácido fosfórico (PAFC)</i>	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160 - 200	sim	média
<i>Carbonatos fundidos (MCFC)</i>	Carbonatos Fundidos (CO ₃ ²⁻)	600 - 700	sim	boa
<i>Cerâmicas (SOFC)</i>	ZrO ₂ (O ²⁻)	600 – 1000	sim	boa

Células Alcalinas (AFC): As células a combustível alcalinas utilizam KOH como eletrólito e operam em temperaturas de aproximadamente 80 °C, sendo adequadas para aplicações onde se dispõe de hidrogênio puro e se requer alta densidade de potência. No estágio atual de desenvolvimento as células a combustível alcalinas são as que apresentam os melhores desempenhos. Porém este tipo de célula necessita que o hidrogênio e oxigênio utilizados tenha alto grau de pureza, pois quando há contaminação com CO₂ atmosférico ocorre uma reação de formação de carbonato devido ao contato com o eletrólito.

Célula de Ácido Fosfórico (PAFC): As células a combustível de ácido fosfórico

utilizam ácido fosfórico concentrado como eletrólito e operam em temperaturas da ordem de 200 °C, sendo mais adequadas para aplicações estacionárias. Comparadas com os outros tipos de células, a célula a combustível de ácido fosfórico é a que se encontra em estado mais avançado de desenvolvimento sendo, hoje, as únicas disponíveis comercialmente. Entretanto, a natureza altamente corrosiva do ácido fosfórico requer o uso de materiais resistentes, o que aumenta o custo destes dispositivos e dificulta sua comercialização.

Células de Carbonato Fundido (MCFC): As células a combustível de carbonato fundido utilizam como eletrólito uma mistura de carbonato de lítio e potássio fundidos. Operam em temperaturas da ordem de 600 °C, onde os carbonatos fundidos formam um sal altamente condutor, sendo mais adequadas para as aplicações estacionárias em larga escala (centenas de kW). Este tipo de célula apresenta algumas vantagens como: utilização de CO e CO₂ como reagentes combustíveis, dispensa o uso de catalisadores nobres para as reações eletroquímicas e permite que a reforma de combustível seja feita na própria célula devido a alta temperatura de operação. E como desvantagem tem-se: a alta temperatura de operação e a baixa estabilidade dos materiais que constituem as células.

Células de Óxidos Sólidos (SOFC): As células a combustível de óxido sólido utiliza óxidos metálicos sólidos não porosos como eletrólito, normalmente uma cerâmica de zircônio estabilizada com ítria, operam em temperaturas da ordem de 1000 °C, onde ocorre a condução iônica por íons oxigênio. Muitos destes sistemas também se destinam a aplicações estacionárias em larga escala (centenas de kW), mas existem projetos que visam o desenvolvimento de módulos com potência da ordem de 1 kW. Entre as vantagens deste sistema podemos citar o bom desempenho que eles apresentam (eficiência da ordem de 40 a 60 %) e entre as desvantagens estão os inconvenientes relacionados à alta temperatura de operação, como a baixa estabilidade dos materiais, o que diminui o tempo de vida útil da célula.

Célula de Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC): As células a combustível de membrana trocadora de prótons são montadas utilizando uma membrana de troca protônica como eletrólito e operam em temperaturas de aproximadamente 80 °C, sendo suas características similares às da célula alcalina. Estes sistemas se destinam a diversos tipos de aplicações, incluindo a aplicação em sistemas móveis. Este tipo de célula apresenta como vantagem a não exigência de combustível com alto grau de pureza. E como desvantagem a exigência metais nobres nos eletrodos^{14,17}.

Existe atualmente um grande interesse em promover aplicações de células a combustível como sistemas autônomos de geração de energia elétrica, mas o desempenho das células a combustível acaba se tornando limitado por perdas relacionadas à membrana, aos eletrodos e ao sistema eletro/eletrônico. Perdas significativas podem ser originadas a partir de:

- cinética reacional limitada, em particular da reação de redução de oxigênio;
- envenenamento do catalisador anódico, particularmente quando se usa hidrogênio produzido por reforma;
- condutividade protônica limitada na camada catalisadora dos eletrodos;
- permeabilidade efetiva limitada do oxigênio ou hidrogênio na camada catalisadora dos eletrodos;
- limitação difusional do gás na camada difusora dos eletrodos¹⁷.

A abordagem para superar os problemas das perdas de eficiência tem sido o uso de catalisadores, geralmente metais nobres, em células que operam em baixas temperaturas, como as alcalinas (80 °C), de membrana trocadoras de prótons (80 °C) ou ácido fosfórico (até 200 °C). Ou ainda, na tentativa de acelerar a reação de redução do oxigênio utilizar elevadas temperaturas de operação, como nas células de carbonatos fundidos (600 °C) e de óxidos sólidos (até 1000 °C)³.

Além dos tipos de células a combustível descritos acima, atualmente, se observa o início

do desenvolvimento das chamadas biocélulas a combustível. Estas células convertem energia química contida em materiais orgânicos em eletricidade utilizando micro-organismos como biocatalisadores¹⁸. Neste caso, os micro-organismos degradam (oxidam) o material orgânico, produzindo elétrons que se propagam através de uma série de enzimas respiratórias na células e produzem energia para a célula na forma de ATP. Os elétrons são, então, liberados para um terminal acceptor de elétrons, o qual aceita os elétrons e se torna reduzido¹⁹.

O desenvolvimento de processos que utilizam bactérias para produzir eletricidade representam um avanço para a produção de bioenergia já que a utilização de bactérias como biocatalisadores apresenta vantagens como: auto-replicação das bactérias e conseguinte sustentabilidade do catalisador e ampla faixa de temperatura de operação dependendo da tolerância da bactéria utilizada¹⁹. Porém, estes dispositivos ainda apresentam limitações com relação a sua utilização para geração de energia por apresentarem densidades de potência muito baixas e alto custo de produção²⁰.

1.2.1 – Células a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC)

Como dito anteriormente, este tipo de células a combustível utiliza como eletrólito uma membrana trocadora de prótons (Nafion[®] - Du Pont) umedecida com água e opera em temperaturas relativamente baixas, por volta de 80 °C, sendo que a célula pode começar a operar em temperatura ambiente. Nessa temperatura de operação, as reações eletródicas precisam de catalisadores eficientes para ocorrer e, para tanto, geralmente se utilizam materiais de platina ou ligas de platina¹⁷.

Na tentativa de minimizar o custo desses catalisadores de platina sem diminuir a área efetiva para a reação, são utilizados catalisadores na forma de nanopartículas suportadas em carbono de alta área superficial. Isto aumenta a interface entre o catalisador e o eletrólito¹⁴.

Este tipo de célula é visto como o sistema ideal para uso em veículos por apresentar características como trabalhar em temperatura relativamente baixa, permitir partidas rápidas com resposta imediata às mudanças de demanda de energia e possuir elevadas densidades de potência (estimada em até 1 W cm^{-2}) operando com hidrogênio/oxigênio. Além disso, atualmente, existe grande interesse de aplicação deste tipo de célula em equipamentos portáteis e em aplicações estacionárias para geração distribuída¹⁴.

O hidrogênio utilizado na célula não é um combustível disponível na natureza e, portanto, precisa ser produzido. A eletrólise da água seria o método mais interessante para este fim, já que produz hidrogênio puro e utiliza matéria prima abundante (água e eletricidade). O grande problema é que os fatores econômicos são desfavoráveis na produção do hidrogênio eletrolítico, o que favorece a produção do hidrogênio através da reforma a vapor de combustíveis convencionais. A reforma a vapor é um processo de elevada eficiência e a quantidade de poluentes produzida é desprezível quando comparada com a produzida na queima direta do combustível. Assim, apesar das eficiências teóricas estarem longe de serem atingidas, o interesse crescente pelas células a combustível é bem evidente, sendo motivado, principalmente, pelo impacto ambiental praticamente nulo⁶.

Os inconvenientes das PEMFCs são o alto custo da membrana condutora, o alto custo gerado na produção do hidrogênio e a baixa tolerância a contaminantes (CO, SO₂, H₂S, etc.).

1.2.2 – Células a Combustível de Metanol Direto (DMFC)

A célula a combustível de metanol direto é basicamente uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons, na qual se usa metanol no lugar de hidrogênio como combustível. A motivação para o estudo de células como essa é a dificuldade em produzir, armazenar e distribuir o hidrogênio. Esta célula tem muitas vantagens quando comparada com

as células alimentadas por hidrogênio:

- processo de produção do metanol é bem conhecido;
- fácil armazenamento;
- fácil distribuição;
- eliminação de vaporizadores de combustível e controles de calor associados;
- eliminação de sistemas complexos de humidificação e térmicos;
- simplicidade na construção dos dispositivos;
- menor custo quando comparado com o hidrogênio^{2,21}.

O grande mercado em potencial para aplicações das células a combustível em veículos gerou um forte interesse em uma célula a combustível que pudesse funcionar diretamente com metanol. A operação com o combustível líquido ajudará na introdução rápida da tecnologia da célula a combustível em mercados comerciais, porque simplifica extremamente o sistema de abastecimento assim como reduz o investimento na infraestrutura necessária para o fornecimento do combustível aos carros de passeio e às frotas comerciais¹⁴.

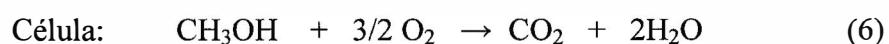
Nos últimos anos os esforços para implementar as células com metanol direto têm levado a um progresso significativo em termos de se obter densidades de corrente adequadas. Os níveis de desempenho conseguidos com a célula a combustível de metanol direto estão entre 180 mA cm^{-2} e 250 mA cm^{-2} ¹⁴. Porém, problemas como a passagem do metanol para o cátodo e sobrepotenciais elevados ainda inibem o seu desempenho.

As DMFCs usam metanol na forma de vapor ou solução como combustível e operam em baixas temperaturas. Utilizando catalisadores apropriados, o metanol constitui uma alternativa atraente na geração de potência em veículos. As vantagens de se utilizar o metanol como combustível, além das já mencionadas anteriormente, são a sua alta densidade energética (6 kW h kg^{-1}) e um potencial termodinâmico de célula a temperatura ambiente e a circuito aberto ($1,21 \text{ V}$) similar ao potencial da célula que opera com hidrogênio ($1,23 \text{ V}$), a

qual fornece atualmente a maior densidade de potência²². Entretanto a célula a combustível de metanol também apresenta desvantagens e os principais problemas encontrados na utilização deste tipo de célula são:

- cinética lenta da oxidação do metanol;
- permeabilidade da membrana, permitindo a passagem do metanol para o cátodo onde interfere com a reação de redução do oxigênio;
- envenenamento do catalisador com intermediários da reação, principalmente o CO⁴.

O funcionamento das DMFCs ocorre de forma contínua graças à alimentação constante do combustível. A conversão de energia ocorre por meio de duas reações químicas nos eletrodos que estão separados pelo eletrólito: a oxidação do combustível (metanol) no ânodo (reação 1) e a redução do oxidante (oxigênio) no cátodo (reação 2). Como produtos dessas reações são obtidos água e dióxido de carbono (reação 6), além, é claro, da liberação de calor e de elétrons livres, que geram trabalho elétrico²².



A oxidação do metanol sobre diversos eletrocatalisadores é uma reação que se processa com a transferência de seis elétrons e com a formação de vários intermediários¹. Um destes, o CO, tem a propriedade de envenenar o catalisador, particularmente quando este é a platina, prejudicando assim o andamento da reação. Na realidade, o problema do envenenamento com CO já era conhecido antes de surgir o interesse pelas células a combustível de metanol direto. Nas células a combustível de membrana trocadora de prótons a reação de oxidação de hidrogênio é bloqueada pela presença de CO em quantidades de aproximadamente 10 ppm⁴.

Assim sendo, se faz necessário o desenvolvimento de novos materiais que sejam

resistentes ao envenenamento por espécies intermediárias (como o CO e CO₂) e capazes de promover a oxidação do metanol.

1.3 – Metanol

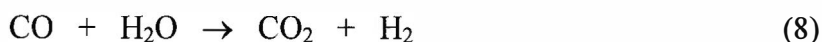
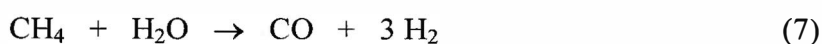
O metanol vem sendo considerado como uma alternativa promissora para utilização em células a combustível por apresentar algumas características como: ser facilmente obtido do gás natural e fontes renováveis como a biomassa, apresentar uma densidade de energia específica elevada, se encontrar no estado líquido nas temperaturas de operação das células, ser barato, ser altamente disponível e principalmente por poder utilizar a estrutura de armazenamento e transporte desenvolvida para o petróleo com pouquíssimas alterações^{23,24}. Além disso, alguns autores acreditam que o metanol é o único combustível líquido que possui eletroatividade considerável para conversão em CO₂ e água, já que este não possui ligações C-C²⁵.

O metanol é considerado o mais simples líquido orgânico “transportador de hidrogênio” e pode ser visto tanto como um composto que armazena hidrogênio, quanto como um combustível. Este composto vem sendo considerado como o combustível líquido preferido para utilização em células a combustível devido ao fato de poder ser oxidado formando dióxido de carbono e água (reação 6)²⁶.

O metanol pode ser sintetizado de várias matérias primas que contém carbono incluindo o gás natural, o carvão, a biomassa e dióxido de carbono obtido como gás residual de indústrias. Atualmente, mais de 75 % do metanol é produzido a partir do gás natural e essa produção é baseada em três etapas fundamentais: a reforma do gás para obtenção do gás de síntese, a conversão do gás de síntese em metanol bruto e a purificação do metanol bruto²⁶.

No processo de reforma do gás, que ocorre na presença de um catalisador a base de

níquel, o gás natural em presença de vapor d'água é convertido em monóxido e dióxido de carbono (reações 7 e 8). A conversão do gás em metanol ocorre por hidrogenação catalítica heterogênea do dióxido de carbono de acordo com a reação 9. E a purificação do metanol é realizada através de destilação e o produto obtido apresenta grau de pureza de 99 %²⁷.



Outras moléculas orgânicas pequenas, como o ácido fórmico e o formaldeído, também seriam boas alternativas na substituição do hidrogênio, porém o metanol apresenta como vantagem a geração de 6 elétrons em sua oxidação quando comparado com 2 elétrons na oxidação do ácido fórmico e 4 elétrons na oxidação do formaldeído²⁸.

1.3.1 – A Oxidação do Metanol

Considerando que o metanol é o combustível orgânico mais eletroativo para células a combustível inúmeros estudos vem sendo desenvolvidos na tentativa de elucidar o mecanismo de reação de oxidação deste composto^{29,30,31}.

A oxidação do metanol é um assunto de interesse tanto do ponto de vista fundamental quanto do ponto de vista aplicado, porém ainda não foi possível obter a sua total compreensão³². O lento progresso no entendimento deste mecanismo pode ser justificado devido à dificuldades criadas pela existência de reações paralelas, as quais dependem do potencial, do tempo, da estrutura superficial do eletrocatalisador utilizado, entre outros fatores^{7,22}.

O processo de oxidação total do metanol consiste de um modelo de reações paralelas que pode ser descrito através das seguintes reações:

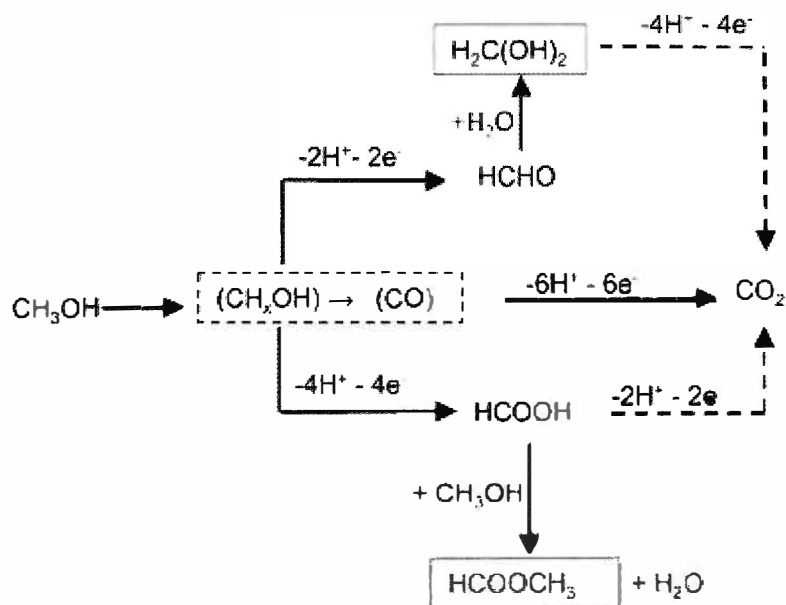


Figura 3: Possíveis vias de oxidação do metanol²².

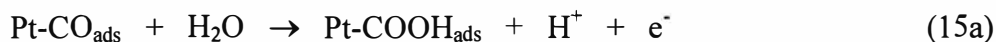
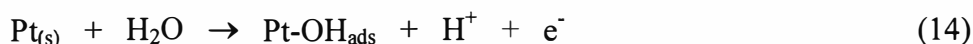
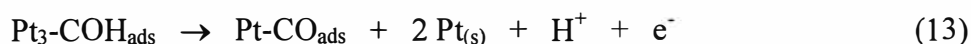
Qualquer que seja a via utilizada, para que a oxidação do metanol ocorra, se faz necessária a presença de um catalisador capaz de quebrar a ligação C-H e promover a reação dos intermediários (ácido fórmico, formaldeído e o monóxido de carbono) com alguma espécie oxigenada para formar CO_2 ⁷.

A reação de eletrooxidação do metanol sobre a platina envolve dois processos distintos: o primeiro é a adsorção e desidrogenação das moléculas de metanol e o segundo é o fornecimento de oxi-espécies ativas para concluir a oxidação do metanol^{28,33,34}. O primeiro processo que envolve a adsorção de moléculas de metanol requer vários sítios ativos vizinhos na superfície do eletrodo. Como o metanol não é capaz de deslocar os átomos de hidrogênio adsorvidos, a adsorção do metanol somente será possível em potenciais onde existam suficientes sítios livres de Pt, ou seja, próximo a 0,2 V vs ERH. O segundo processo requer a dissociação da água, a qual é a doadora de oxigênio da reação. Em eletrodos de Pt pura, um

forte interação da água com a superfície do eletrodo é possível somente em potenciais acima de 0,4 – 0,45 V vs ERH⁷.

Assim sendo, a catálise da oxidação do metanol a CO₂ não tem início em potenciais abaixo de 0,45 V. Porém, a camada de adsorvato não apresenta uma boa reatividade em potenciais abaixo de 0,7 V. Desse modo, sobre a Pt pura, grande parte dos processos de oxidação ocorrem em potenciais sem interesse tecnológico para as células a combustível⁷.

Poucos materiais eletródicos são capazes de promover a oxidação do metanol. Em soluções ácidas apenas a platina e catalisadores a base de platina mostraram sensível atividade e estabilidade e por isso a maior parte dos estudos tem se concentrado sobre estes materiais. A oxidação do metanol sobre a platina pode ser descrita como uma sequência de etapas de desidrogenação que podem ocorrer através da adsorção de espécies contendo carbono à superfície da Pt. As reações a seguir descrevem detalhadamente estas etapas^{33,34}:



ou



As reações 10 – 13 são processos de eletrossorção enquanto as reações seguintes envolvem a transferência de oxigênio ou a oxidação de intermediários ligados a superfície.

Um dos grandes problemas da oxidação do metanol é a produção de intermediários CO que envenenam o catalisador, bloqueando a superfície da platina evitando a adsorção de outras espécies^{24,35}. Devido a este envenenamento, a platina sozinha não é suficientemente ativa para ser usada com eficiência na oxidação do metanol, o que leva a procura por novos materiais ativos.

Algumas abordagens têm sido propostas para solucionar o problema de contaminação do eletrodo por CO. Uma delas está relacionada à presença de um segundo elemento, menos nobre que a Pt, como Ru³⁶, Mo³⁷, Sn³⁸, W¹³, Co³⁹ entre outros, formando ligas ou co-depósitos dispersos em carbono, resultando em um incremento significativo na tolerância ao CO quando comparado com o catalisador formado por partículas de Pt pura⁴⁰. Esses catalisadores são denominados catalisadores binários, ternários, e assim por diante, dependendo do número de metais utilizados. Estes metais devem preencher o requisito de formar espécies oxigenadas na superfície em baixos potenciais. Porém, existem fatores práticos que limitam a escolha do metal, como por exemplo, muitos metais que adsorvem espécies oxigenadas podem produzir efeitos negativos como inibir a adsorção do metanol ou não ser suficientemente estável para uso a longo prazo⁷.

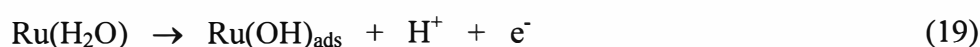
Quando se utilizam catalisadores binários na oxidação do metanol, tem-se a oxidação efetiva do metanol sobre os sítios ativos da platina, pois o segundo metal presente no catalisador forma espécies oxigenadas ativas a potenciais menos anódicos (<0,7 V) e estas espécies reagirão com o CO presente, e como consequência, haverá a liberação dos sítios ativos da platina^{35,41}.

Dos diversos catalisadores binários que tem sido estudados, o que tem apresentado o melhor desempenho catalítico para a eletrooxidação do metanol é o par Pt-Ru^{35,42}. O bom efeito catalítico observado para esses materiais é geralmente atribuído ao mecanismo bifuncional proposto para esse catalisador^{43,44}. Este termo foi sugerido para dar ênfase as

atividades dos dois metais, a Pt sendo responsável pela adsorção e dissociação do metanol e o Ru, sendo responsável pela oxidação dos resíduos em baixos potenciais.

Esta descrição do mecanismo bifuncional se baseia na observação que em potenciais abaixo de 0,4 V a Pt é um bom catalisador para a adsorção do metanol, mas não para a dissociação da água; enquanto o Ru é capaz de dissociar a água, mas não adsorve o metanol. Entretanto, essa definição de papéis fica limitada, já que se sabe que a Pt dissocia a água em altos potenciais e o Ru adsorve metanol em altas temperaturas e mesmo em condições onde a adsorção do metanol ocorra apenas nos sítios da Pt, o CO pode se mover na superfície e ocupar sítios do Ru. Assim sendo, várias espécies adsorvidas podem estar envolvidas no processo de oxidação em catalisadores do tipo Pt-Ru como por exemplo: $\text{Pt}(\text{CO})_{\text{ads}}$, $\text{Ru}(\text{CO})_{\text{ads}}$, $\text{Ru}(\text{OH})_{\text{ads}}$ e $\text{Pt}(\text{OH})_{\text{ads}}$.⁷

O mecanismo bifuncional proposto por Watanabe e Motto⁴⁴ assume a adsorção do metanol como descrito pelas equações a seguir:



A primeira etapa admite a adsorção do metanol (equação 17) como uma troca de uma molécula de água por uma molécula de metanol. A reação 18 deve ocorrer em várias etapas e pode requerer a presença de vários sítios vizinhos de platina para facilitar a dissociação do metanol⁴⁴. E finalizando o processo de oxidação, o CO adsorvido reage com o OH adsorvido para gerar CO_2 (reações 20 e 21).

Também foi sugerido que efeitos eletrônicos podem contribuir para a maior atividade dos catalisadores binários de PtRu quando comparados com a Pt pura na oxidação do metanol. Nesse caso, ocorre uma mudança nos níveis de energia da Pt devido a presença do segundo elemento, o que resulta no enfraquecimento da energia de ligação do CO nos sítios da Pt^{45,46}.

Como dito anteriormente os catalisadores binários contendo Pt e Ru tem apresentado o melhor desempenho catalítico para a eletrooxidação do metanol⁴⁷. Entretanto, o uso desses catalisadores ainda não conseguiu eliminar totalmente as espécies CO o que impede a oxidação do metanol de forma eficiente. Na tentativa de aprimorar estes catalisadores diversos estudos^{10,12,37,48} têm sido realizados com eletrodos de PtRu adicionando um óxido de metal de transição, tais como MoO_x, VO_x, entre outros, para a eletrooxidação do metanol.

1.4 – Molibdênio

As propriedades estruturais, elétricas e óticas dos óxidos de molibdênio permitem que este seja utilizado em diversos tipos de aplicações, como por exemplo, em materiais electrocrômicos⁴⁹, como catalisador na eletrólise da água⁵⁰, como co-catalisador na oxidação de pequenas moléculas orgânicas⁵¹, como material eletrodico em células fotovoltaicas⁵², entre outras.

O molibdênio também é conhecido pelo seu benéfico efeito co-catalítico na oxidação de CO e tem sido usado para oxidação de metanol⁵³, ácido fórmico⁵⁴ e etanol⁵⁵. Estudos prévios mostraram que o efeito co-catalítico do molibdênio leva a uma diminuição do potencial de oxidação do metanol e também à um aumento na velocidade desta reação⁵⁶.

No entanto, o comportamento do molibdênio é muito complexo, uma vez que pode apresentar vários estados de oxidação, formar espécies solúveis distintas e diversos óxidos

que incluem MoO, Mo₂O₃, MoO₂, Mo₂O₅ e MoO₃. Além disso, fases intermediárias com valências mistas podem ser formadas apresentando uma série de óxidos com estequiometria Mo_nO_{3n-1}⁵⁷. Portanto, existe uma grande dificuldade em compreender os mecanismos de eletrocatalise relacionados ao molibdênio.

Estudos anteriores em eletrodos PtMo^{58,59} mostram que os voltamogramas cíclicos destes catalisadores são complexos, e, na maioria dos casos, apenas uma tentativa de atribuição dos picos é possível, permitindo uma distinção qualitativa das respostas voltamétricas relacionadas à Pt e ao Mo. Pela comparação das respostas eletroquímicas do molibdênio puro com ligas PtMo, combinados com um estudo de XPS das espécies superficiais nas ligas PtMo, foi sugerido que o Mo se apresenta na forma oxidada, passando de Mo³⁺ para Mo⁶⁺ à medida que o potencial aumenta^{45,59,60}.

Diversos grupos de pesquisa tem demonstrado interesse na utilização de eletrocatalisadores de PtMo e PtRuMo para oxidação de metanol devido a estes materiais apresentarem maior tolerância a CO quando comparados com catalisadores de PtRu⁶¹.

Em 1965, Shropshire⁵⁶, observou um aumento significativo da velocidade da reação de oxidação do metanol utilizando um eletrodo de platina em presença de íons molibdato (MoO₄²⁻) no eletrólito. Além disso, foi observado que na presença dos íons molibdato o potencial inicial de oxidação do metanol era reduzido em torno de 300 mV.

Desde então, muitos pesquisadores tem tentado compreender o papel dos compostos de molibdênio na oxidação do metanol utilizando eletrodos de platina. Em geral, tem se observado que os óxidos de molibdênio (MoO_x, 2<x<3) são os responsáveis pelo efeito co-catalítico sobre a platina.

Zhang⁶² et al. prepararam eletrodos de Pt/MoO_x/C pelo método de co-deposição eletroquímica utilizando hexacloroplatinato de potássio e molibdato de sódio em ácido sulfúrico e observaram uma modificação das propriedades superficiais catalíticas para a

oxidação do metanol em meio ácido. Estes eletrodos apresentaram um melhor desempenho frente a oxidação do metanol quando comparados com eletrodos de carbono platinizados. Neste caso foi observado o par redox Mo(IV)/Mo(VI) como responsável pela melhora catalítica do sistema.

Lebedeva e Janssen⁵⁸ prepararam eletrocatalisadores de PtMo/C por um método químico utilizando formaldeído ou ácido fórmico como agente redutor em solução de MoCl₅. Nestes catalisadores eles observaram a presença de espécies Mo livre, na maior parte, na forma de MoO₃.xH₂O, na superfície do suporte de carbono juntamente com uma fase de PtMo. Porém, estes catalisadores apresentaram instabilidade inerente e uma perda gradual de molibdênio devido a sua dissolução no eletrólito.

Outro eletrocatalisador de PtMo/C foi estudado por Ordóñez⁶³ et al. A preparação do catalisador foi realizada através da termólise de complexos carbonílicos, onde os complexos carbonílicos de platina e molibdênio, juntamente com carbono Vulcan permaneceram em refluxo por 24 horas. Observou-se nesse caso que o aumento na atividade catalítica está relacionada ao par Mo(IV)/Mo(VI), porém as espécies de molibdênio apenas melhoram o efeito catalítico e não participam diretamente como catalisadores na electrooxidação do metanol. Para estes eletrocatalisadores observou-se menores potenciais iniciais de oxidação do metanol quando comparados com a Pt/C.

Atualmente, o foco no desenvolvimento de eletrocatalisadores para a oxidação do metanol tem se dado sobre catalisadores ternários contendo PtRu. Muitos trabalhos tem como objetivo a compreensão do mecanismo co-catalítico relacionado ao molibdênio.

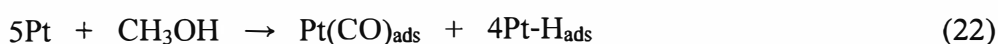
Oliveira Neto⁶⁴ et al. estudaram a oxidação de metanol e etanol sobre electrocatalisadores de Pt-Ru/C e Pt-Ru-Mo/C preparados pelo método de Bönemann. Os precursores utilizados nesse caso foram PtCl₂, RuCl₃ e MoCl₅. Para estes eletrocatalisadores se observa a presença do par redox Mo(IV)/Mo(VI) e se observa um aumento na corrente em

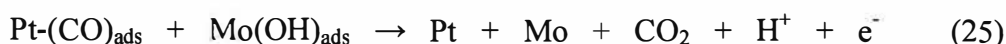
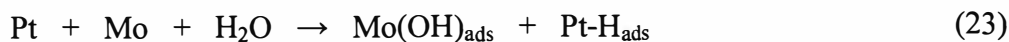
concentrações mais altas de metanol ($\sim 1 \text{ mol L}^{-1}$). Porém este catalisador mostrou melhor desempenho para a oxidação de etanol o que pode estar relacionado ao fato do molibdênio promover a quebra das ligações C-C.

A eletrooxidação do metanol e a tolerância à CO também foi estudada por Martinez-Huerta⁴⁵ et al., que prepararam catalisadores de PtRu-MoO_x através do método de deposição-precipitação utilizando H₂PtCl₆, RuCl₃ e MoCl₅ como precursores. Para estes electrocatalisadores foi observada a transição Mo⁵⁺/Mo⁶⁺, com os óxidos de molibdênio se apresentando na forma de MoO_x ($2,5 < x < 3$). Para estes catalisadores se observou uma significativa tolerância ao CO e um aumento da atividade com relação a oxidação do metanol quando comparado com catalisadores comerciais de PtRu/C.

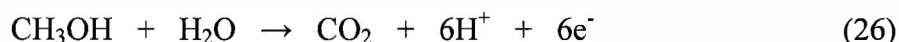
Tsiouvaras⁶⁵ et al. estudaram a eletrooxidação do metanol em nanopartículas de PtRu-MoO_x suportadas em nanofibras de carbono. Estes catalisadores foram analisados por XPS onde se observou a presença de Pt metálica e PtO, RuO₂ e MoO₃. Foi observado uma melhora significativa na oxidação do metanol devido a uma estabilização da eletroatividade das espécies MoO_x quando comparado com catalisadores comerciais de PtRu/C. Além disso estes catalisadores apresentaram alta tolerância ao CO.

O efeito de atividade obtido na eletrooxidação do metanol através da adição do molibdênio também vem sendo bastante discutido mas ainda é um tema controverso. Vários autores tem discutido o mecanismo de oxidação do metanol sobre eletrodos de Pt na presença de óxidos de molibdênio^{56,66,67}. Segundo o “mecanismo bifuncional” as espécies Mo promovem a remoção oxidativa de intermediários CO adsorvidos. O mecanismo bifuncional que tem sido discutido para a oxidação de metanol sobre eletrodos PtRu pode ser escrito para eletrodos PtMo da seguinte maneira^{54,66}:



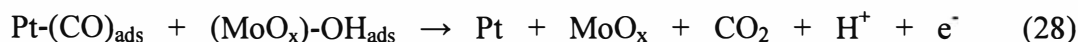


A reação global pode ser expressa como:



Assim as espécies Mo na superfície da platina promovem a formação de grupos OH adjacentes aos sítios de Pt envenenados pelo CO, e estes se combinam com o CO adsorvido para retirá-lo da superfície como CO₂. A superfície de Pt livre torna-se então disponível para oxidação do metanol.

Considerando que a maior parte dos catalisadores de molibdênio apresentam esta espécie na forma de óxidos (MoO_x) as equações (23) e (25) podem ser reescritas como^{66,68}:

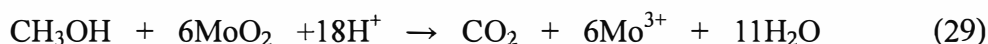


Assim as espécies MoO_x são responsáveis pela formação de grupos OH e pela oxidação do CO à CO₂.

No entanto, outras propostas tem sido desenvolvidas na tentativa de explicar o efeito catalítico alcançado com a adição de Mo e neste caso, podemos citar um estudo feito por Nakajima e Kita⁶⁹ que considera o Mo (IV) como a espécie cataliticamente ativa e um mecanismo que considera modificações nos estados eletrônicos da Pt.

Pelo mecanismo proposto por Nakajima e Kita⁶⁹, a oxidação do metanol pode ser

descrita pelas seguintes equações:



Já no mecanismo de modificação dos estados eletrônicos da Pt, os óxidos de molibdênio devem ser considerados como aptos a promover este tipo de efeito catalítico, já que estes óxidos podem apresentar diferentes estados de oxidação (MoO_x), são relativamente estáveis em meio ácido e apresentam condutividade eletrônica relativamente alta, devido a sua estrutura tipo rutila^{62,70}. Além disso, a transferência de densidade eletrônica do Mo para a Pt pode ocorrer, já que a eletronegatividade do Mo é 1,96 enquanto a da Pt é 2,28. Neste mecanismo o efeito aparente é o aumento dos sítios cataliticamente ativos, o que ocorre pois há uma redução de moléculas de CO adsorvidas sobre a Pt devido ao enfraquecimento da energia de ligação entre Pt-CO⁶⁸.

1.5 – Metodologia de Preparação

Além da composição do eletrodo, a metodologia de preparação desempenha um papel importante na eletroatividade, uma vez que determina a morfologia da superfície, a estrutura cristalina e a composição da superfície. Por isso, é razoável esperar que a estrutura, a atividade eletroquímica e a estabilidade do catalisador, dependam fortemente da metodologia de preparação e seus parâmetros⁵⁸.

Muitos fatores, que incluem, a natureza do precursor, o suporte utilizado, as condições de calcinação e secagem do material, podem influenciar na distribuição dos metais e no desempenho final dos eletrodos^{11,45}.

O método convencional de preparação de catalisadores metálicos suportados é o método

de impregnação e redução química^{1,11}. Nesse método os sais metálicos são impregnados no suporte e posteriormente reduzidos, normalmente em fluxo de hidrogênio e alta temperatura. No entanto esta metodologia não possibilita um controle satisfatório do tamanho, da dispersão e, principalmente, da composição das partículas metálicas formadas¹.

Dessa forma, novas metodologias de preparação vem sendo aplicadas para obtenção de eletrocatalisadores que sejam acessíveis e que apresentem um bom desempenho para oxidação de metanol.

Catalisadores contendo Pt e Mo e Pt, Ru e Mo tem sido preparados por métodos químicos^{45,53,58,63}, métodos de co-deposição eletroquímica^{71,72,73,74} e métodos térmicos¹³ e a estabilidade destes catalisadores ainda é um ponto de controvérsia. Enquanto a dissolução de molibdênio é relatada em alguns estudos ocorrendo em apenas alguns ciclos^{58,75} e iniciando em potenciais próximos a 0,4 V^{55,74}, outros estudos mostram espécies estáveis de molibdênio após vários ciclos com a varredura ocorrendo em potenciais entre 0,0 e 1,2 V, em 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄^{63,76,77}.

A decomposição de precursores poliméricos foi usada na preparação de Pt_yMo_zO_x e Pt_yRu_wMo_zO_x como filmes finos sobre placas de Ti¹³. Os catalisadores mostraram resultados promissores para a eletrooxidação de metanol, quando comparados com catalisadores de Pt pura e outros catalisadores binários e ternários.

O método da decomposição de precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini⁷⁸, foi inicialmente desenvolvido para a obtenção de pós cerâmicos e mais tarde adaptado para a obtenção de filmes finos. Este método baseia-se na formação de quelatos entre os metais, dissolvidos em solução aquosa, com ácidos carboxílicos e posterior polimerização por meio de reação de esterificação com álcoois. Neste caso, a formação de uma estrutura polimérica permite a melhor distribuição dos metais, em nível atômico. Deste modo, os metais são incorporados à matriz polimérica, dificultando sua evaporação e

consequente perda durante o processo de calcinação. Esta calcinação é realizada em altas temperaturas (400 °C) para eliminar todo o material orgânico e formar a mistura de óxidos.

A figura 4 mostra uma representação das etapas reacionais envolvidas no procedimento de preparação dos precursores poliméricos.

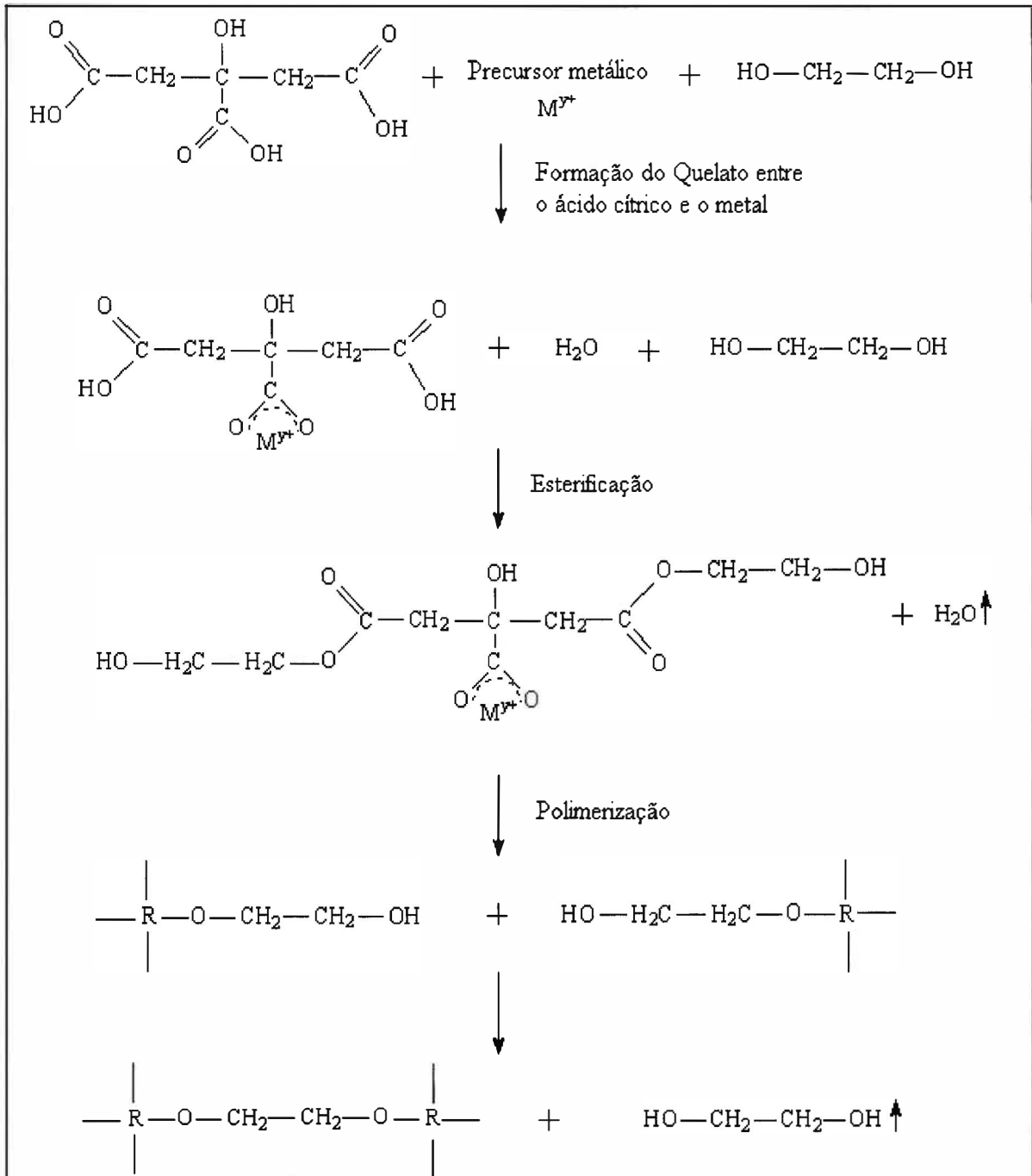


Figura 4: Etapas reacionais envolvidas na preparação dos precursores poliméricos⁷⁹.

O método de decomposição de precursores poliméricos permite a obtenção de filmes uniformes, superfícies homogêneas e um melhor controle da estequiometria do filme⁸⁰. Além disso, quando utilizado para a obtenção de pós cerâmicos, a decomposição de precursores poliméricos origina partículas com um tamanho bastante reduzido, ou seja, pós com alta área superficial⁷⁸. Estas características fazem deste, um método promissor para a obtenção de eletrodos formados por filmes finos, os quais podem ser utilizados em eletrocatalise.

Capítulo II

CAPÍTULO II

2 – Objetivo

O objetivo deste trabalho é a preparação e caracterização de eletrocatalisadores contendo Pt_yRu_w/C , Pt_yMo_z/C e $Pt_yRu_wMo_z/C$ pela decomposição de precursores poliméricos.

Estes eletrocatalisadores serão avaliados em relação ao seu comportamento eletroquímico em meio ácido e a atividade eletrocatalítica será avaliada para a reação de oxidação do metanol.

Capítulo III

CAPÍTULO III

3 – Procedimento Experimental

Neste trabalho, todos os estudos foram realizados à temperatura ambiente ($25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$) e as soluções foram preparadas com água deionizada e purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore Ind. Com. Ltda – $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

É importante mencionar também que todos os estudos foram realizados pelo menos em duplicata para garantir maior confiabilidade aos resultados obtidos. Desse modo, os resultados apresentados correspondem a um valor médio. Tal procedimento permite a obtenção de dados representativos, uma vez que discrepâncias específicas de algum eletrodo são facilmente detectadas por comparação.

3.1 – Reagentes

Os reagentes utilizados na preparação das soluções precursoras, das soluções eletrolíticas e os gases utilizados nos experimentos são apresentados na tabela II.

Tabela II: Reagentes Utilizados.

<i>Reagente</i>	<i>Fórmula Molecular</i>	<i>Massa Molar (g mol⁻¹)</i>	<i>Pureza (%)</i>	<i>Procedência</i>
Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	210,14	99,5-100,5	Merck
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	AR [®]	Mallinckrodt
Ác. Hexacloroplatínico	H ₂ Cl ₆ Pt.xH ₂ O	409,82	p.a	Merck
Cloreto de Rutênio	RuCl ₃ .xH ₂ O	207,43	p.a	Aldrich
Cloreto de Molibdênio	MoCl ₅ .xH ₂ O	273,20	98	Acros
Acetato de Chumbo	(CH ₃ COO) ₂ Pb	325,06	p.a	Merck
Água Purificada	H ₂ O	18,02	18,2MΩcm ⁻¹	Mili-Q
Ácido Clorídrico	HCl	36,51	min. 37	Merck
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	98,12	95 - 98	Merck
Ácido Nítrico	HNO ₃	63,01	min. 65	Merck
Metanol	CH ₃ OH	32,04	HPLC	J.T. Baker
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	46,06	99,9	Merck
Peróxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂	34,02	min. 29	Synth
Bicarbonato de Potássio	KHCO ₃	100,11	99,7	Sigma-Aldrich
Cloreto de Potássio	KCl	74,56	99,5	ACS-Química Moderna
Gás Monóxido de Carbono	CO	28	Industrial	White Martins
Gás Oxigênio	O ₂	32	Industrial	White Martins
Gás Argônio	Ar	39,9	Industrial	White Martins
Gás Nitrogênio	N ₂	28	Industrial	White Martins

3.2 – Equipamentos

- **Mufla e Termopar:** Mufla EDG equipamento EDG COM 3P acoplado a um termopar do tipo “K” Níquel-Cromo / Níquel-Alumínio com junção de referência a 0 °C.
- **Difração de Raios X:** equipamento SIEMENS D5005 com ânodo de cobre

(radiação Cu K α = 1,54056 nm) e monocromador de grafite e base de dados Joint Committee of Powder Diffraction Standard (JCPDS) de 1997.

- **Espectroscopia Dispersiva de Raios X:** Digital Scanning Microscope (DSM) 940 Zeiss-West Germany acoplado a um microanalisador de raios X Link Analytical QX 2000, com correção das interferências da matriz. (Instituto de Física de São Carlos / USP)
- **Microscopia Eletrônica de Transmissão:** equipamento JEOL / JEM-3010, operando com 300 kV (Instituto de Química da Universidade de Poitiers).
- **Espectroscopia de Fotoelétrons induzida por Raios X:** sistema modular de ultra-alto vácuo – UNI-SPECS UHV Surface Analysis System (Instituto de Química da Unesp / Araraquara).
- **Caracterização Eletroquímica:** Potenciostato / Galvanostato da EG&G Princeton Applied Research, modelo 273A acoplado a um microcomputador.
- **Testes na Célula a Combustível:** Estação de bancada modelo ECT500M (Electrocell), acoplado a um microcomputador.

3.3 – Célula Eletroquímica

A Figura 5 mostra uma representação esquemática da célula eletrolítica utilizada nos estudos eletroquímicos de caracterização por voltametria cíclica.

Esta célula, confeccionada de vidro pirex, possui um único compartimento com capacidade para aproximadamente 50 mL. São distribuídos, nesta célula, um desaerador, um eletrodo de referência, um eletrodo auxiliar e o eletrodo de trabalho, como pode ser observado na Figura 5 (b).

O eletrodo auxiliar utilizado foi um fio espiralado de platina platinizado em uma camisa

separada por placa vidro sinterizado. A platinização foi efetuada galvanostaticamente aplicando-se uma corrente de 30 mA durante 10 minutos. A solução eletrolítica utilizada continha 1,0 g de ácido hexacloroplátinico mais uma pequena quantidade de acetato de chumbo (40 mg) dissolvidos em 100 mL de água deionizada. A função do acetato de chumbo é melhorar a aderência do negro de platina.

O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) em um capilar de Lugin. Este eletrodo é constituído de um fio de platina platinizado num tubo de vidro, de modo que fique isolado do resto da solução. Esta parte do eletrodo é preenchida, então, com solução de eletrólito suporte ($\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e colocada na célula, que já contém a mesma solução. Em seguida, aplica-se, galvanostaticamente, uma corrente catódica de 25 mA durante aproximadamente 100 segundos. O gás de H_2 formado fica preso no invólucro de vidro, obtendo-se assim o ERH. A produção do H_2 foi efetuada a cada troca de solução, já que sua obtenção é rápida e fácil e o potencial do eletrodo de referência é de fundamental importância nas determinações eletroquímicas.

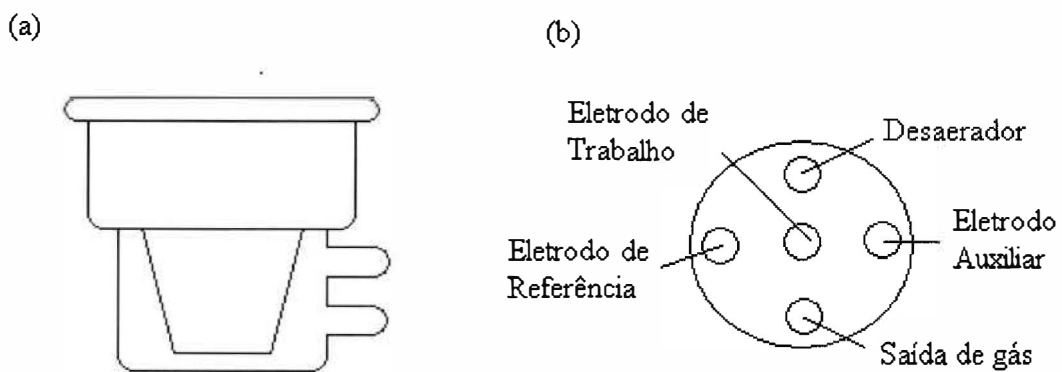


Figura 5: Ilustração da célula eletrolítica. (a) Vista lateral (b) Vista superior.

3.4 – Preparação das Resinas Precursoras por Pechini

3.4.1 – Preparação da resina Precursora de Platina

A solução precursora de platina foi obtida através da dissolução de ácido cítrico em etilenoglicol, sob agitação constante, a 65 °C. Após a dissolução do ácido, a temperatura foi elevada a 90 °C para que a solução de ácido hexacloroplatínico (em HCl 1:1) pudesse ser adicionada em uma proporção de 1:4:16 em mol de metal, ácido cítrico e etilenoglicol respectivamente. Ao ocorrer a completa dissolução do H_2Cl_6Pt tem-se a resina precursora de platina.

3.4.2 – Preparação da resina Precursora de Rutênio

A solução precursora de rutênio foi obtida através da dissolução de ácido cítrico em etilenoglicol, sob agitação constante, a 65 °C. Após a dissolução do ácido, a temperatura foi elevada a 90 °C para que a solução de cloreto de rutênio (em HCl 1:1) pudesse ser adicionada em uma proporção de 1:4:16 em mol de metal, ácido cítrico e etilenoglicol respectivamente. Ao ocorrer a completa dissolução do $RuCl_3$ tem-se a resina precursora de rutênio.

3.4.3 – Preparação da resina Precursora de Molibdênio

A solução precursora de molibdênio foi preparada de uma forma diferente da utilizada para a preparação das soluções precursoras de platina e rutênio, uma vez que o cloreto de molibdênio não é solúvel em HCl.

A solução precursora de molibdênio foi obtida através da dissolução de ácido cítrico em

etilenoglicol, sob agitação constante, a 65 °C. Após a dissolução do ácido, a temperatura foi elevada a 90 °C para que o sal cloreto de molibdênio pudesse ser adicionado em uma proporção de 1:4:32 em mol de metal, ácido cítrico e etilenoglicol respectivamente. Ao ocorrer a completa dissolução do MoCl_5 tem-se a resina precursora de Molibdênio. Nesta resina se utiliza uma quantidade maior de etilenoglicol para diminuir a viscosidade da resina e facilitar seu manuseio na preparação dos eletrodos.

As soluções precursoras foram misturadas na proporção adequada para preparar a camada de óxidos na composição nominal desejada.

3.5 – Padronização das Resinas Precursoras

3.5.1 – Padronização da Resina Precursora de Platina

A determinação da concentração de Pt na solução precursora foi feita por espectrofotometria de chama (absorção atômica) pelo método de adição padrão utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu mol.680. A concentração obtida foi de $1,79 \cdot 10^{-4}$ mol de Pt /g de resina.

3.5.2 – Padronização das Resinas Precursoras de Rutênio e Molibdênio

Assumindo-se que apenas RuO_2 e MoO_3 são formados, as soluções precursoras de rutênio e molibdênio foram padronizadas pelo método de gravimetria e em triplicata.

Para tanto, uma alíquota de 1,0 g da resina precursora foi transferida para um cadinho de porcelana, previamente limpo e aferido. A resina foi calcinada utilizando-se a seguinte rampa de aquecimento para padronização:

- até 100 °C com velocidade de 2 °C min⁻¹ por 60 minutos;
- até 400 °C com velocidade de 10 °C min⁻¹ por 240 minutos;
- até 100 °C com velocidade de 30 °C min⁻¹ por tempo suficiente para que se obtenha massa constante de resina;

A partir das massas de RuO₂ e MoO₃ obtidas, calculou-se as seguintes concentrações para as soluções precursoras (ver Tabela III).

Tabela III: Concentrações das soluções precursoras após padronização.

<i>Solução Precursora</i>	<i>Concentração (mol g resina⁻¹)</i>
Ru	1,56.10 ⁻⁴
Mo	1,39.10 ⁻⁴

A partir das soluções precursoras recém preparadas e padronizadas, as soluções utilizadas na preparação dos eletrocatalisadores foram preparadas misturando-se volumes das soluções precursoras que variavam de acordo com a composição do eletrodo mantendo-se, no entanto, a massa final sempre em 0,05 g.

3.6 – Tratamento Térmico do Carbono

O carbono em pó (Vulcan XC 72) passou por um tratamento térmico para a purificação e ativação. Esse tratamento foi conduzido sob atmosfera de argônio e com uma temperatura de aquecimento de 850 °C por 5 horas, com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.7 – Preparação dos Pós Ultrafinos de Pt_yRu_wMo_z/C

Foram preparados pós de Pt_yRu_wMo_z/C variando-se a proporção em mol dos metais

para obter as composições nominais relacionadas na tabela IV.

Para a preparação dos pós foram adicionadas ao cadinho quantidades conhecidas das resinas de platina, rutênio e molibdênio e em seguida foi adicionada uma quantidade conhecida de carbono previamente tratado. Aplicou-se uma rampa de aquecimento de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, que foi mantida por uma hora e em seguida aplicou-se outra rampa de $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ que foi mantida por mais uma hora formando assim, o eletrocatalisador.

Tabela IV: Composições nominais selecionadas para preparação dos eletrodos.

<i>Eletrodos</i>	<i>Composição Nominal dos Eletrodos (%)</i>		
	Pt	RuO ₂	MoO ₃
1	100	-	-
2	60	40	-
3	50	50	-
4	90	-	10
5	70	-	30
6	60	-	40
7	50	-	50
8	70	15	15
9	60	20	20
10	50	25	25
11	40	30	30

3.8 – Preparação dos Eletrodos de Pt_xRu_yMo_z/C

Foi utilizado como suporte para o eletrodo de trabalho um disco de ouro com área superficial igual a $0,2\text{ cm}^2$. A montagem do eletrodo foi feita fixando o disco de ouro sobre um tubo de vidro e o contato elétrico foi feito com um fio de platina (Figura 6).

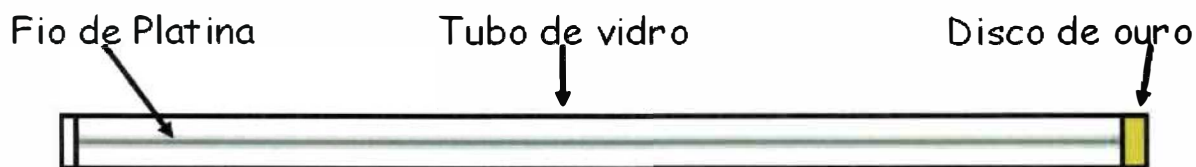


Figura 6: Conexão elétrica e montagem do eletrodo de trabalho.

Uma massa de 2,0 mg do eletrocatalisador foi dispersa em 0,45 mL de água e 0,05 mL de Nafion[®] e levada ao ultra-som por 120 minutos. Dessa solução depositou-se 60 μ L sobre o disco de ouro utilizando uma micropipeta. Os eletrodos ficaram secando por 24 horas e em seguida realizou-se sua caracterização eletroquímica por voltametria cíclica.

3.9 – Caracterização dos Eletrocatalisadores de Pt_yRu_wMo_z/C

A caracterização dos eletrodos de óxidos é extremamente importante porque tanto o material eletródico quanto o método de preparação empregado (precursores, tempo e temperatura de calcinação, atmosfera de calcinação, etc.) influenciam nas características e propriedades finais.

Os eletrodos de óxidos foram caracterizados por diversas técnicas físico-químicas e eletroquímicas para elucidar os processos que ocorrem em suas superfícies. As técnicas empregadas neste trabalho são apresentadas a seguir.

3.9.1 – Difração de Raios X

Os eletrocatalisadores na forma de pós foram caracterizados por difração de raios x, utilizando um equipamento SIEMENS D5005 com ânodo de cobre (radiação Cu K α =

1,54056 nm) e monocromador de grafite. As medidas foram feitas no intervalo de $2\theta = 20^\circ$ a 85° , passo = $0,02^\circ$, tempo de passo = 1 s e temperatura ambiente. A identificação da estrutura cristalina dos óxidos foi feita por meio da base de dados JCPDS de 1997.

Foi possível determinar também o tamanho médio dos cristalitos (t) por meio da equação de Scherrer⁸¹:

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta)} \quad (31)$$

onde t é o tamanho de cristalito, k é a constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas, λ é o comprimento de onda da radiação ($1,5406 \text{ \AA}$), B é a largura do pico a meia altura, em radianos, e θ_B é o ângulo onde a intensidade do pico é máxima.

3.9.2 – Espectroscopia Dispersiva de Raios X

As composições dos eletrodos de trabalho foram investigadas por espectroscopia dispersiva de raios X utilizando um microscópio DSM 940 da Zeiss-West Germany acoplado a um microanalisador de raios X Link Analytical QX 2000, com correção das interferências da matriz. (Instituto de Física de São Carlos / USP). Para tanto, o pó, preparado para cada composição, foi fixado sobre um suporte de alumínio apropriado para a análise com o auxílio de uma fita dupla face e o contato elétrico foi feito com cola condutora de prata. Estas análises foram realizadas com aproximação de 100 vezes.

3.9.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão

A caracterização por microscopia eletrônica de transmissão foi realizada com um equipamento JEOL / JEM-3010, operando com 300 kV. A preparação das amostras foi feita

utilizando-se grades de cobre (300 mesh) recobertas com filme de carbono do tipo *lacey-carbon* e Formvar onde uma pequena quantidade de amostra foi dispersa em isopropanol com agitação ultra-sônica, e uma pequena gota foi depositada sobre a grade.

Esta técnica permite avaliar a morfologia dos electrocatalisadores e determinar o tamanho e a dispersão das partículas metálicas suportadas sobre o carbono.

3.9.4 – Espectroscopia de Fotoelétrons induzida por Raios X:

Os estudos de espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS) foram realizados em um sistema modular de ultra-alto vácuo – UNI-SPECS UHV Surface Analysis System.

A análise é feita através da excitação primária da amostra que é realizada com a irradiação da amostra sólida por uma fonte de raios X monoenergéticos (Al K α :1486,6 eV, Mg K α :1253,6 eV ou energias específicas escolhidas utilizando Luz Síncrotron). Os raios X causam fotoionização dos níveis eletrônicos internos dos átomos da amostra e a resposta (fotoemissão) é observada por medida da energia cinética (EC) dos elétrons emitidos nas primeiras monocamadas (< 5 nm).

O espectro de XPS é medida da intensidade (número de fotoelétrons emitidos) em função de energia cinética e essa EC e a intensidade dos picos do espectro são características para cada elemento.

Para a análise dos resultados de XPS a base de dados consultada foi a NIST-XPS Database 20, versão 3.5.

3.9.5 – Caracterização Eletroquímica

Os estudos de voltametria cíclica (VC) e potencial de circuito aberto (E_{ca}) foram realizados em um potenciostato/galvanostato da EG&G Princeton Applied Research Corporation, modelo 273A acoplado a um microcomputador e controlado pelo programa GPES – General Purpose Electrochemical System.

O E_{ca} foi obtido a partir de eletrodos recém preparados (sem qualquer contato prévio com a solução). Após a desaeração da solução por gás nitrogênio, o eletrodo é imerso em solução de eletrólito suporte ($H_2SO_4 - 0,5 \text{ mol L}^{-1}$), e o valor do potencial de circuito aberto é obtido depois de estabelecida a condição de equilíbrio^{82,83}. O tempo de estabilização do potencial foi de 1 hora.

Os voltamogramas foram registrados com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , em solução de eletrólito suporte de $H_2SO_4 - 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ entre 0,05 e 0,9 V vs. ERH. As soluções de trabalho utilizadas nos estudos de caracterização eletroquímica foram devidamente desaeradas pelo borbulhamento de gás nitrogênio. Durante as medidas voltamétricas, o fluxo de N_2 foi transferido e mantido na superfície da solução para não causar qualquer interferência.

3.10 – Estudos de Adsorção e Oxidação de CO

As adsorções de monóxidos de carbono foram realizadas em um potenciostato/galvanostato da EG&G Princeton Applied Research Corporation, modelo 273A acoplado a um microcomputador e controlado pelo programa GPES – General Purpose Electrochemical System.

Para promover a adsorção e oxidação de CO sobre os eletrodos de trabalho, o monóxido

de carbono foi borbulhado na solução eletrolítica (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) durante uma cronoamperometria de $0,2 \text{ V}$ por 10 minutos. Em seguida foi borbulhado N_2 , também por 10 minutos, com a finalidade de eliminar o CO presente na solução. Na sequência, foi realizada a voltametria cíclica à 50 mV s^{-1} , entre $0,05$ e $0,9 \text{ V vs. ERH}$ para avaliar os picos de oxidação do CO .

A área superficial eletroquimicamente ativa (S_{EAS}) foi calculada com o reconhecido método baseado nas curvas de adsorção de CO ^{84,85}, através da seguinte equação:

$$S_{\text{EAS}} = \frac{Q_1}{G \cdot Q_{\text{CO}}} \quad (32)$$

Onde Q_1 é a carga calculada a partir da integração das curvas de adsorção de CO em microcoulombs (μC), Q_{CO} é a carga requerida para a oxidação de uma monocamada de CO ($420 \mu\text{C cm}^{-2}$)⁴ e G representa o total de metal em mg nos eletrodos.

3.11 – Estudos de Oxidação de Metanol

As oxidações de metanol foram realizadas em um potenciostato/galvanostato da EG&G Princeton Applied Research Corporation, modelo 273A acoplado a um microcomputador e controlado pelo programa GPES – General Purpose Electrochemical System.

Para promover a oxidação do metanol e avaliar a atividade eletrocatalítica, os eletrodos de trabalho foram submetidos a duas cronoamperometrias sequenciais em solução de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e metanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: inicialmente foi aplicado um potencial de $0,6 \text{ V}$ por 2 horas, seguido do registro de dois voltamogramas cíclicos e em seguida a solução eletrolítica foi trocada por nova solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e foi novamente aplicado um potencial de $0,6 \text{ V}$ por 1 hora, seguido do registro de dois

voltamogramas cíclicos.

Este mesmo procedimento foi utilizado para verificar a ocorrência da oxidação do metanol em um potencial de 0,4 V.

3.12 – Teste em Célula a Combustível de Metanol Direto

Após avaliar o comportamento dos eletrodos binários e ternários de $Pt_yRu_wMo_z/C$ frente a oxidação do metanol, foi realizado um teste em célula a combustível utilizando o eletrocatalisador de composição $Pt_{0,7}Ru_{0,15}Mo_{0,15}/C$.

Os testes em célula foram realizados utilizando uma estação de bancada da Electrocell modelo ECT500M e a coleta dos dados foi feita utilizando o programa Impac Log.

Os ânodos foram preparados utilizando como suporte um tecido de carbono de 5 cm^2 de área, onde foi depositado o eletrocatalisador.

A dispersão do eletrocatalisador, nesse caso, foi preparada utilizando 95 % de etanol e 5 % de Nafion[®] em ultra-som por 20 minutos. Na sequência, o eletrocatalisador foi depositado sobre o tecido de carbono e foi realizada a evaporação do solvente em estufa à 75 °C. O ânodo permaneceu secando à 75 °C por 24 horas. A quantidade de platina utilizada no ânodo foi de 2 mg cm^{-2} . O cátodo utilizado para os testes em célula foi um tecido de carbono contendo 20 % de Pt da E-TEK.

Para a preparação do MEA (membrane electrode assembly) os eletrodos foram então prensados à 130 °C por 3 minutos, em uma membrana de Nafion[®] 117 (previamente tratada e purificada e deixada imersa em água deionizada à 90 °C por no mínimo 24 horas) como mostrado na Figura 7.

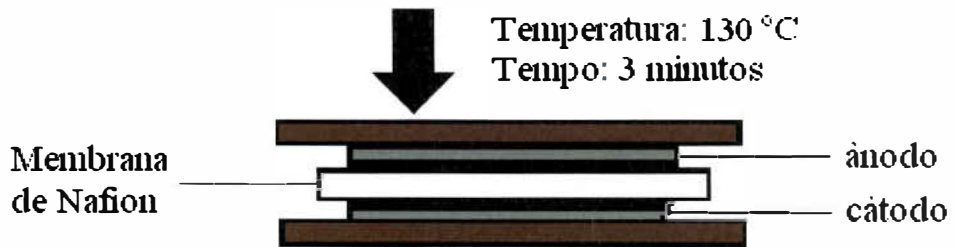


Figura 7: Preparação do MEA.

O MEA foi então utilizado para a montagem da célula, onde foi colocado entre as placas de carbono que possuem canais que permitem o fluxo de oxigênio e metanol. A montagem da célula foi realizada como mostrada na Figura 8. As condições de operação utilizadas na célula foram: temperatura de 50 e 70 °C, com solução de metanol (2 mol L^{-1}) e pressão de oxigênio de 2 bar.

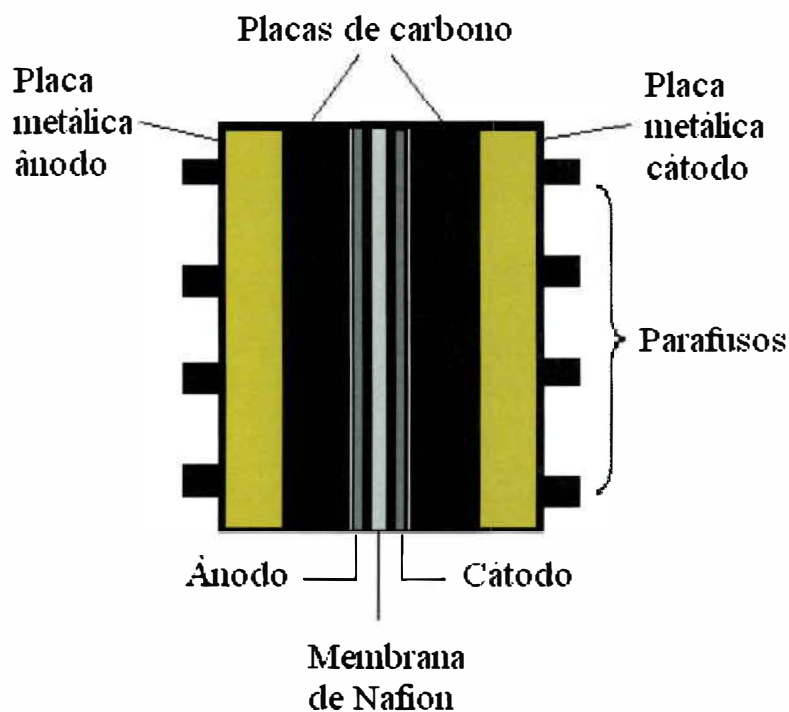


Figura 8: Montagem da Célula a Combustível.

Capítulo IV

CAPÍTULO IV

4 – Resultados e Discussão

Em estudos de aplicação de eletrodos contendo óxidos, como no caso da oxidação de moléculas orgânicas, é fundamental conhecer as características químicas e físicas dos eletrodos para que se possa estabelecer uma correlação entre essas características e sua atividade eletrocatalítica para a reação de interesse. Desse modo, neste trabalho foram realizados inicialmente estudos para avaliar a composição, a estrutura cristalina e a morfologia dos eletrocatalisadores. Em seguida foi realizada a investigação da atividade eletrocatalítica frente à oxidação de CO e a oxidação de metanol.

4.1 – Caracterização dos Eletrocatalisadores

4.1.1 – Difração de Raios X

As análises de DRX foram realizadas para as amostras na forma de pó a fim de avaliar as características estruturais dos óxidos preparados pelo método de decomposição de precursores poliméricos e calcinados a 400 °C.

A Figura 9 apresenta os difratogramas para os eletrocatalisadores preparados com Pt e Ru; a Figura 10 apresenta os difratogramas para os eletrocatalisadores preparados com Pt e Mo e a Figura 11 apresenta os difratogramas para os eletrocatalisadores preparados com Pt, Ru e Mo, em todos os caso os eletrocatalisadores estão suportados em carbono. Foram preparados também pós contendo Pt/C, Ru/C e Mo/C para comparação dos materiais.

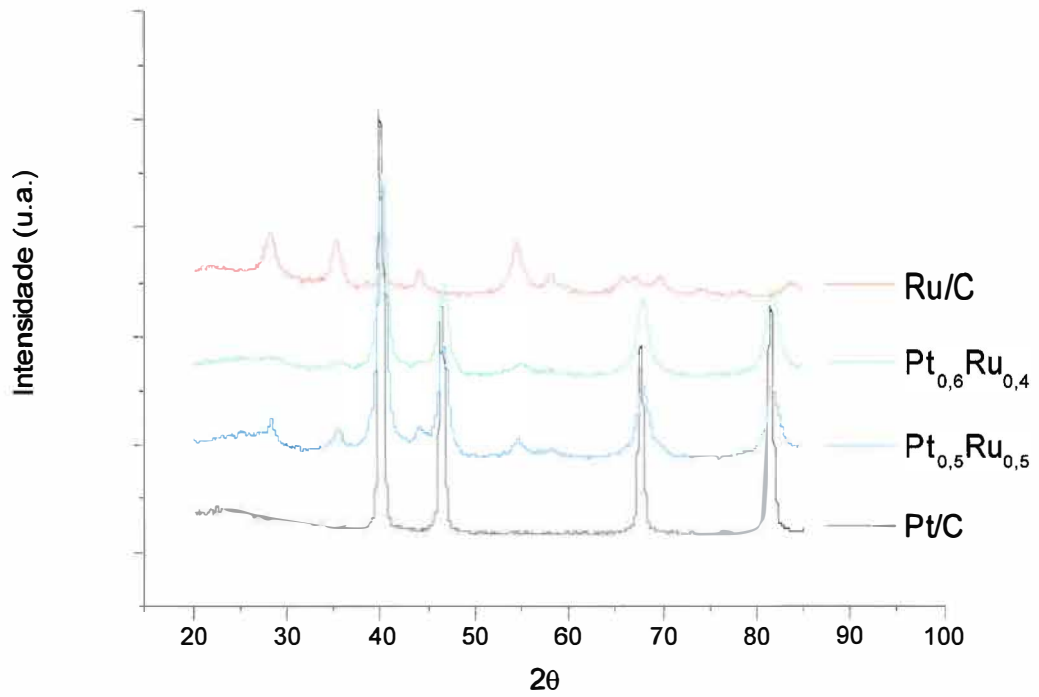


Figura 9 : Difratomogramas dos eletrocatalisadores binários contendo Pt e Ru.

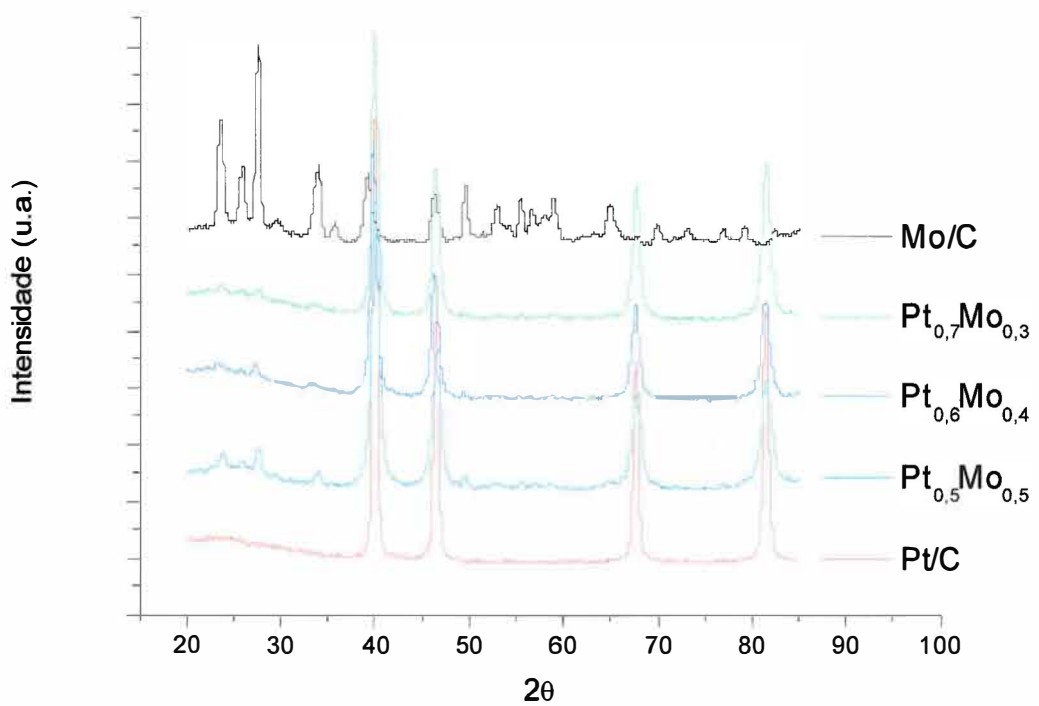


Figura 10 : Difratomogramas dos eletrocatalisadores binários contendo Pt e Mo.

Todos os materiais estudados apresentaram os picos associados à estrutura cúbica de face centrada da platina (JCPDS 65-2868) cujas reflexões características em $2\theta = 39,9; 46,3; 67,7$ e $81,7$ estão associadas aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1) respectivamente. Os materiais contendo rutênio apresentaram a estrutura tetragonal do óxido de rutênio (JCPDS 43-1027) e os materiais contendo molibdênio apresentaram a estrutura ortorrômbica do óxido de molibdênio (JCPDS 05-0508). Nos eletrocatalisadores binários e ternários os picos associados à estrutura cúbica de face centrada da platina aparecem com alta intensidade quando comparado com os picos associados às estruturas dos óxidos de rutênio e molibdênio, sendo que a intensidade dos picos dos óxidos se torna nítida apenas nos eletrocatalisadores que apresentam maior quantidade de rutênio e molibdênio, ou seja, nas composições $Pt_{0,5}Ru_{0,5}/C$, $Pt_{0,5}Mo_{0,5}/C$ e $Pt_{0,4}Ru_{0,3}Mo_{0,3}/C$. Assim sendo, é possível identificar claramente a presença do RuO_2 e do MoO_3 apenas nos eletrocatalisadores contendo maior quantidade destes óxidos em sua composição nominal. Além disso, os picos nos difratogramas dos eletrocatalisadores binários e ternários, quando comparados aos padrões dos respectivos óxidos puros, não mostraram deslocamentos significativos. Isto significa que não há evidência de formação de ligas nestes eletrocatalisadores.

Franco⁸⁶ et al., prepararam eletrocatalisadores contendo Pt, Ru e Mo através do método de Bönnemann e eles observaram que apenas os picos relacionados à Pt podiam ser identificados nas análises de DRX. Duas possíveis explicações, foram apresentadas, para este fato: durante a preparação dos catalisadores ocorre a formação de partículas tão pequenas que não poderiam ser detectadas pela técnica de DRX ou ocorre a formação de fases amorfas dos demais metais presentes nos eletrocatalisadores.

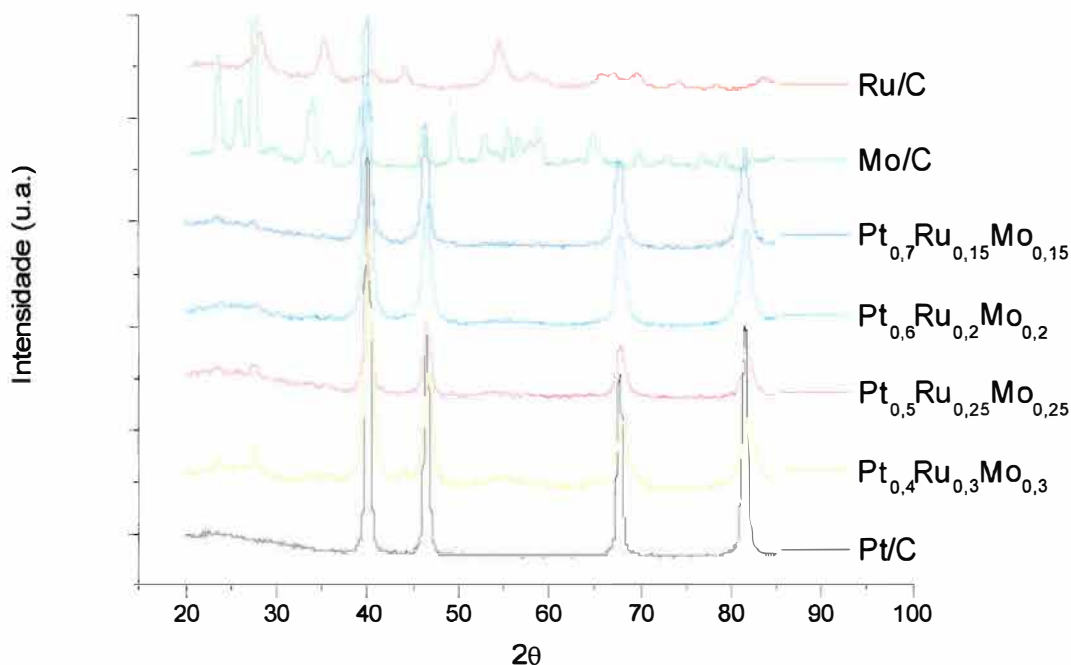


Figura 11 : Difratogramas dos eletrocatalisadores ternários contendo Pt, Ru e Mo.

Outros grupos tem estudado a preparação de eletrocatalisadores ternários a base de Pt e o que se observa normalmente é a formação de fases altamente cristalinas da Pt, com linhas de difração correspondentes aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2) da Pt metálica, enquanto os outros óxidos apresentam estruturas amorfas ou com baixa cristalinidade e não apresentam sinais consideráveis nos difratogramas^{63,87}.

Poucos trabalhos^{11,73,88} conseguem identificar com precisão os demais óxidos formados nos catalisadores à base de Pt devida a baixa estrutura cristalina apresentada por eles, porém a formação de ligas metálicas ou soluções sólidas é facilmente detectada através de deslocamentos apresentados nos picos relacionados a Pt.

Em seu trabalho, Santiago⁸⁷ e colaboradores estudaram eletrodos binários de PtMo/C e observaram somente os picos de difração referentes à Pt, e afirmaram que esse fato indica a ausência de fases metálicas segregadas de molibdênio. Além disso, eles também encontraram

uma pequena variação nos parâmetros de rede, onde observou-se que os parâmetros de rede obtidos para os eletrodos binários contendo PtMo/C se apresentavam ligeiramente menores que os parâmetros obtidos para os eletrodo de Pt/C, o que eles atribuíram a uma pequena mudança na estrutura cúbica de face centrada da Pt devido a inserção de Mo. Entretanto, a possibilidade de segregação de uma fase de Mo na forma de um óxido amorfo não foi descartada.

Mikhailova⁷⁵ et al. preparam eletrocatalisadores contendo ligas de Pt-Mo através da eletrodeposição desses metais por três diferentes métodos. Apesar de esperarem encontrar uma fase η -Pt₂Mo ortorrômbica, eles observaram apenas picos referentes a Pt que se apresentavam ligeiramente deslocados para ângulos menores, o que foi atribuído a formação de uma solução sólida de molibdênio e platina.

Oliveira Neto⁸⁹ e colaboradores, prepararam eletrocatalisadores contendo ligas de Pt-Ru e Pt-Mo através de um método químico utilizando ácido fórmico como agente redutor. Eles observaram uma pequena distorção nos picos relacionados a estrutura cúbica de face centrada da platina nas ligas contendo quantidades de rutênio acima de 40%.

Outro estudo interessante foi realizado por Lee³⁷ e colaboradores. Neste estudo são preparados eletrodos contendo PtRuM/C (M = Fe e Mo) via método combinatório e se observa que ocorre a formação de ligas quando se utiliza o ferro, mas não quando se utiliza o molibdênio como terceiro metal. Os autores atribuíram a dificuldade de formação de ligas à adição dos precursores de Mo e afirmam que a presença de um terceiro metal pode afetar a formação de ligas entre o Ru e a Pt .

As análises de DRX permitiram estimar o tamanho médio de partículas para todos os eletrocatalisadores utilizando a equação de Scherrer⁸¹. Considerou-se, neste caso, as partículas tendo um formato esférico e assim a equação 31 pode ser reescrita como:

$$t = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta)} \quad (33)$$

Desse modo os valores de t foram calculados utilizando os picos de difração mais intensos correspondentes aos planos (1 1 1), (2 0 0) e (3 1 1). Os valores de tamanho de cristalito calculados são apresentados na Tabela V.

Pela Tabela V é possível observar que os tamanhos médios de partícula obtidos se encontram abaixo de 12,1 nm para todos os eletrocatalisadores analisados, sendo que a adição de Ru e Mo ao catalisador provoca uma diminuição do tamanho de partícula quando comparado com a Pt pura. Deve-se salientar, entretanto, que os tamanhos de partículas obtidos por DRX são meramente qualitativos uma vez que não se conhece exatamente o formato das partículas. Além disso, os tamanhos de cristalitos obtidos pela equação de Scherrer representam uma média e não fornecem informações a respeito da distribuição, para tanto as amostras foram submetidas à microscopia eletrônica de transmissão.

Com relação à variação dos valores de t em função da composição da amostra, não é possível estabelecer uma relação direta entre estes parâmetros.

Entretanto, analisando os dados obtidos pela análise de DRX pode-se dizer que o método de decomposição de precursores poliméricos permite a obtenção de materiais com alta área superficial, apresentando partículas da ordem de nanômetros.

Tabela V: Tamanho médio de cristalito calculado por DRX.

<i>Composição Nominal dos Eletrodos</i>	<i>Tamanho de cristalito (nm)</i>			
	(1 1 1)	(2 0 0)	(3 1 1)	t médio
Pt/C	12,5	13,3	10,5	12,1
Ru/C	6,4	7,8	5,8	6,7
Mo/C	8,7	8,4	7,9	8,3
Pt _{0,6} Ru _{0,4} /C	5,8	6,9	7,2	6,6
Pt _{0,5} Ru _{0,5} /C	5,9	5,2	6,3	5,8
Pt _{0,7} Mo _{0,3} /C	8,2	11,5	8,8	9,5
Pt _{0,6} Mo _{0,4} /C	9,3	11,3	7,6	9,4
Pt _{0,5} Mo _{0,5} /C	7,5	5,8	9,2	7,5
Pt _{0,7} Ru _{0,15} Mo _{0,15} /C	7,2	10,5	8,1	8,6
Pt _{0,6} Ru _{0,2} Mo _{0,2} /C	7	6,8	7,6	7,1
Pt _{0,5} Ru _{0,25} Mo _{0,25} /C	9,3	8,4	9,1	8,9
Pt _{0,4} Ru _{0,3} Mo _{0,3} /C	7,1	8,2	5	6,8

O efeito do tamanho de partícula em relação à atividade catalítica dos metais suportados em carbono é um parâmetro que tem gerado muitas controvérsias^{90,91,92}.

Geniès⁹² e colaboradores investigaram o efeito do tamanho de partículas de platina suportadas em carbono de alta área superficial na atividade eletrocatalítica frente à reação de redução do oxigênio em soluções alcalinas. Utilizando as técnicas de eletrodo de disco rotativo e microscopia eletrônica de transmissão, os autores observaram uma menor atividade catalítica com o decréscimo do tamanho das partículas. Eles relacionaram a atividade catalítica a uma forte adsorção de espécies oxigenadas na superfície do catalisador.

Por outro lado, Watanabe⁹³ et al. sugerem que a distância entre partículas pode afetar o comportamento catalítico, concluindo que para distâncias de até 20 nm entre os cristais a atividade específica é máxima. Acima desses valores a atividade permanece constante.

É importante destacar, que são necessários muitos estudos para se chegar a um consenso sobre a relação entre o tamanho de partícula e a atividade catalítica e que, além disso, também deve ser considerada a relação entre o número de átomos na superfície e no seio do metal já que esta é correlata ao tamanho de partículas^{90,94}.

4.1.2 – Espectroscopia Dispersiva de Raios X

As análises de EDX dos eletrocatalisadores foram realizadas na superfície de diferentes amostras, com aproximação de 100 vezes, com o intuito de determinar sua composição química. A Tabela VI mostra o resultado dessas análises para todos os eletrocatalisadores investigados e se observa que os dados experimentais mostram uma boa correlação entre os valores das composições nominais e os valores determinados.

Tabela VI: Composições nominais e experimentais obtidas por EDX.

	<i>Composição Nominal dos Eletrocatalisadores (%)</i>					
	Pt	Ru	Mo	Pt	Ru	Mo
1	60	40	-	57,9	42,1	-
2	50	50	-	49,1	50,9	-
3	90	-	10	88,1	11,9	-
4	70	-	30	67,6	-	32,4
5	60	-	40	56,1	-	43,9
6	50	-	50	50,1	-	49,9
7	70	15	15	72,8	12,6	14,6
8	60	20	20	57,8	19,3	22,9
9	50	25	25	52,9	22,2	24,9
10	40	30	30	37,5	29,8	32,7

Os resultados mostram que a composição atômica dos catalisadores é próxima aos valores esperados, com uma variação menor que 10 % entre a composição nominal e a real. Portanto, a metodologia é eficiente na manutenção da relação entre os diferentes metais

presentes nos eletrocatalisadores e para evitar perda de componentes durante o processo de calcinação.

Pequenas variações entre a composição nominal e a real geralmente são observadas independente do método de preparação. Oliveira Neto⁶⁴ et al. também encontraram diferenças entre as composições real e nominal dos eletrodos ternários contendo Pt, Ru e Mo, preparados pelo método de Bönemann. Para os eletrodos de composição nominal de $Pt_1Ru_1Mo_1$ a composição observada foi de $Pt_{35,4}Ru_{27,5}Mo_{37,1}$ e para os eletrodos de composição nominal de $Pt_1Ru_1Mo_{0,5}$ os valores observados foram $Pt_{42,3}Ru_{32,7}Mo_{25,0}$. Os autores atribuíram esse maior desvio na composição de rutênio à variações estatísticas das amostras e intrínsecas do método de preparação dos electrocatalisadores.

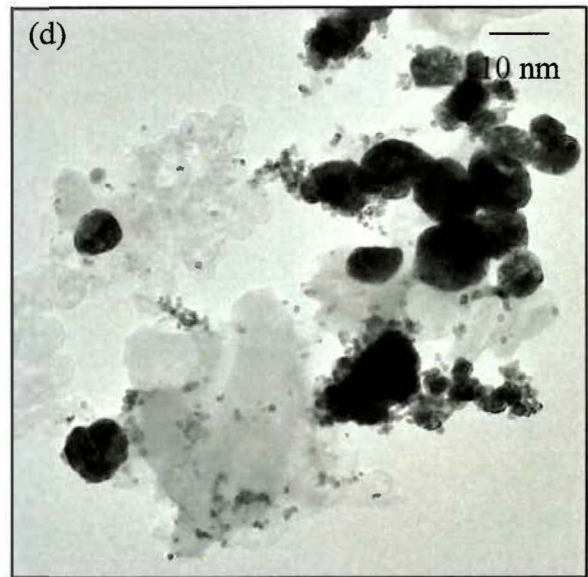
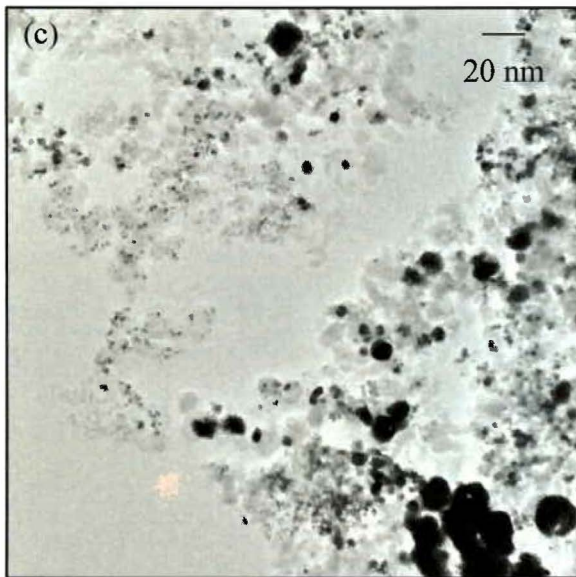
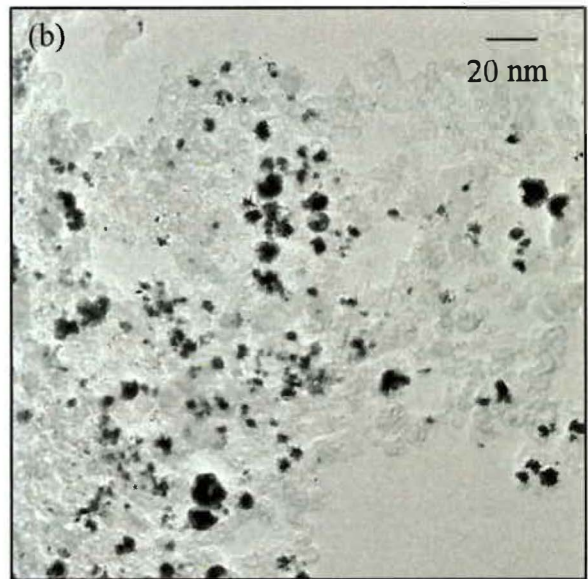
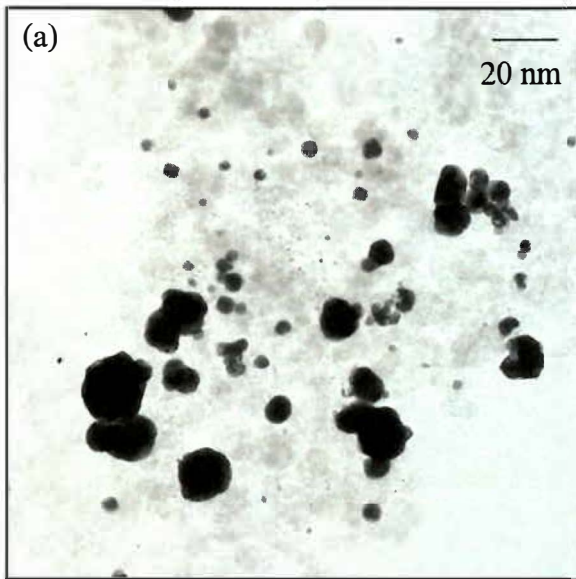
Entretanto, Oliveira¹³ e colaboradores, prepararam eletrocatalisadores binários de PtM_yO_x ($M = Sn, Mo, Os$ ou W) sobre placas de titânio pelo método Pechini e observaram uma boa concordância entre as composições real e nominal, com exceção dos catalisadores contendo Os, que apresentaram significativa perda atribuída à volatilidade do óxido de ósmio (OsO_4) que é formado durante o processo de calcinação. Para as demais composições se observou variações inferiores a 9 %.

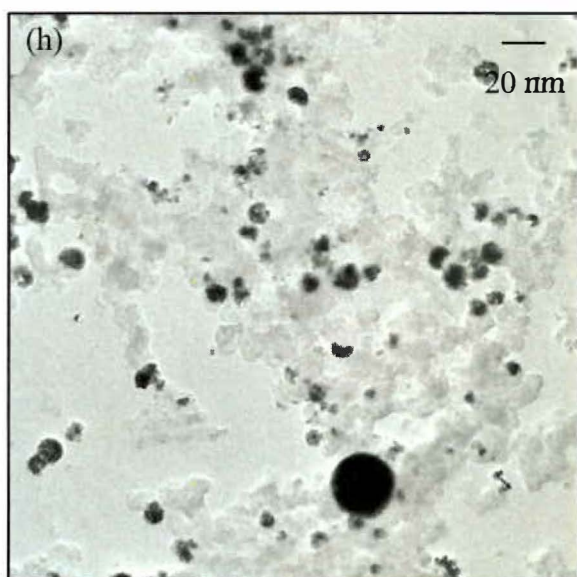
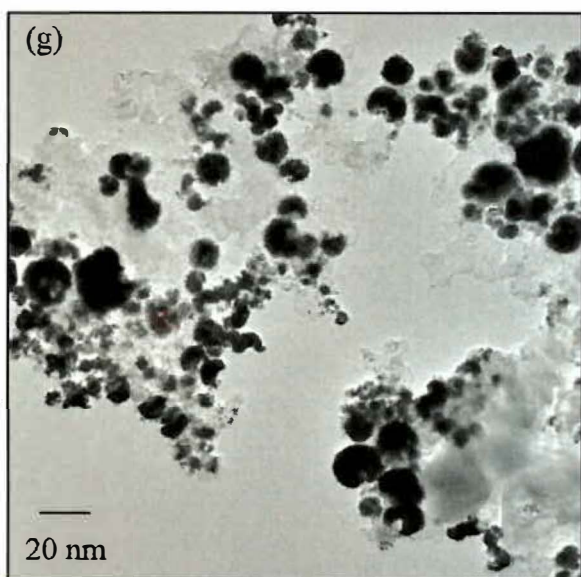
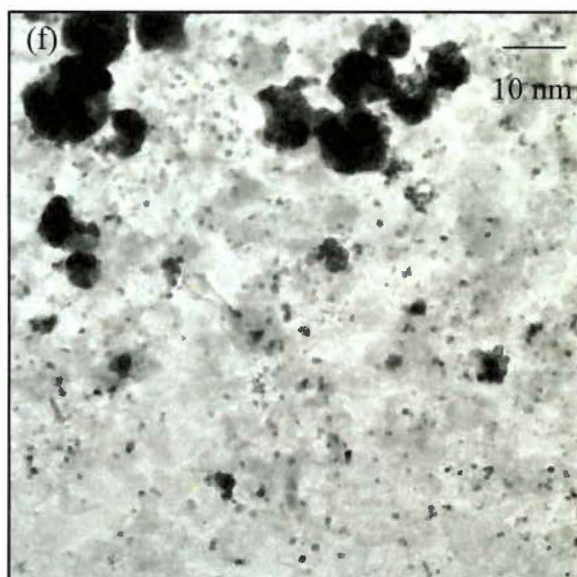
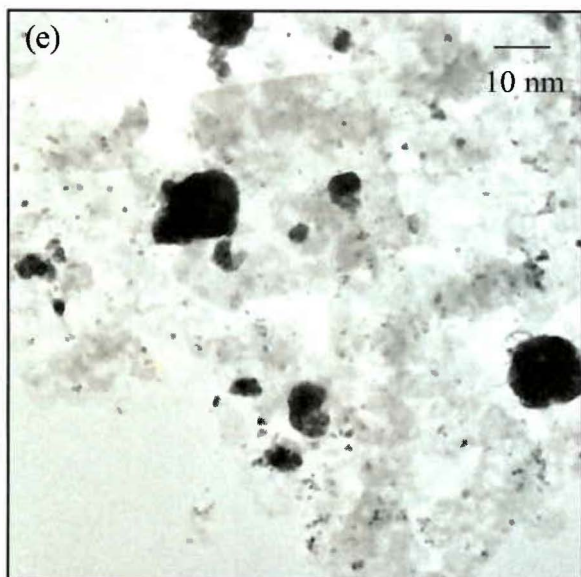
4.1.3 – Microscopia Eletrônica de Transmissão

Uma caracterização detalhada da morfologia dos eletrocatalisadores é essencial para avaliar a influência dos óxidos metálicos sobre a platina. Para tanto, a microscopia eletrônica de transmissão foi conduzida com objetivo de avaliar a morfologia da superfície dos materiais, determinar o diâmetro médio e estimar a distribuição do tamanho das partículas de Pt, Ru e Mo suportadas sobre o carbono.

Na Figura 12 são apresentadas algumas das micrografias obtidas para todos os

eletrocatalisadores estudados.





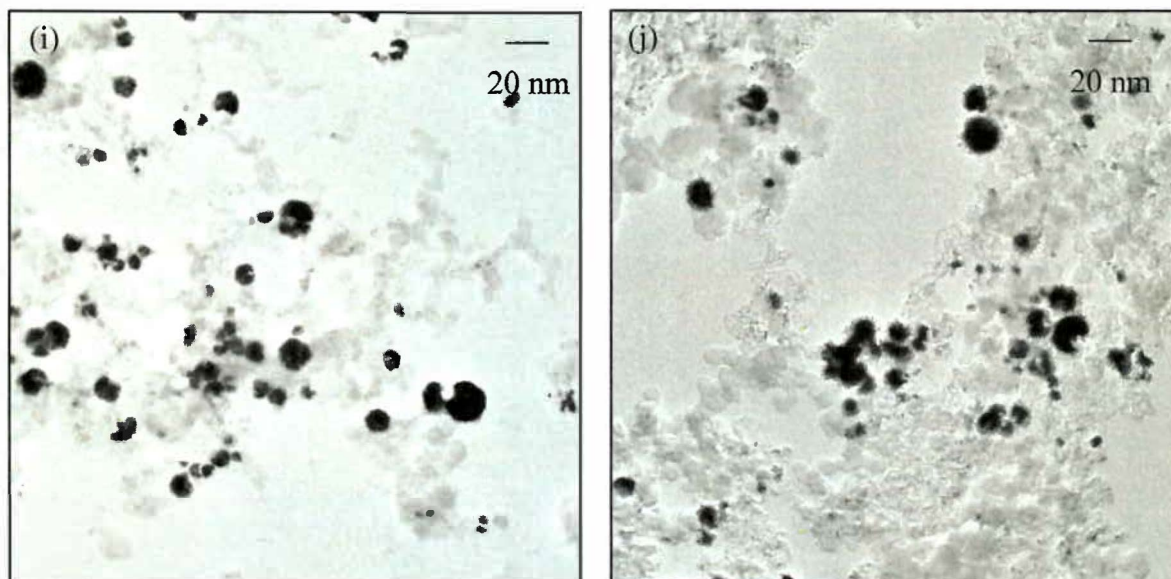


Figura 12: Micrografias dos eletrocatalisadores (a) Pt/C; (b) Pt_{0,6}Ru_{0,4}/C; (c) Pt_{0,5}Ru_{0,5}/C; (d) Pt_{0,7}Mo_{0,3}/C; (e) Pt_{0,6}Mo_{0,4}/C; (f) Pt_{0,5}Mo_{0,5}/C; (g) Pt_{0,7}Ru_{0,15}Mo_{0,15}/C; (h) Pt_{0,6}Ru_{0,2}Mo_{0,2}/C; (i) Pt_{0,5}Ru_{0,25}Mo_{0,25}/C; (j)Pt_{0,4}Ru_{0,3}Mo_{0,3}/C.

As micrografias obtidas mostram que há a formação de pequenas partículas esféricas dispersas sobre o carbono e também há formação de aglomerados de partículas. A existência de aglomerados, nestes casos, é indesejada, pois é conhecido que uma das maiores causas de perda de atividade catalítica em eletrocatalise é a aglomeração de partículas^{47,95}, uma vez que esta aglomeração acarreta em perda de área ativa.

Em alguns estudos também tem sido observada a formação de aglomerados de partículas. Benker⁹⁶ et al, prepararam eletrocatalisadores contendo Pt, Ru e Mo por um método de precipitação e redução química utilizando hidrazina como agente redutor. Eles observaram a formação de aglomerados de partículas com tamanhos entre 20 e 50 nm para os eletrodos binários de Pt e Ru e ternários de Pt, Ru e Mo. Estes eletrocatalisadores foram testados em uma célula a combustível de metanol direto e em seguida foram reavaliados através da microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados com relação a oxidação do

metanol mostraram uma redução no potencial inicial de oxidação e os resultados de MET mostraram nanocristalitos altamente dispersos, com distribuição uniforme e tamanho da ordem de 2-3 nm, ou seja os aglomerados se separaram em nanopartículas individuais durante o processo em célula. Os autores acreditam que a formação de aglomerados ocorreu devido a adição de hidrazina, que tornou o pH da solução básico e provocou a precipitação das partículas oxidadas de platina formando os aglomerados. Além disso, eles atribuíram a decomposição dos aglomerados à migração das espécies oxidadas de platina, em presença de solução ácida, para reagir com a platina metálica.

Outro trabalho, desenvolvido por Tsiouvaras⁶⁵ e colaboradores, mostra a formação de pequenos aglomerados de partículas em eletrocatalisadores de nanofibras de carbono funcionalizadas com Pt, Ru e Mo. Neste caso, os catalisadores ternários apresentaram boa distribuição, com partículas de aproximadamente 3 nm e a formação de alguns aglomerados. Estes catalisadores foram avaliados com relação a oxidação de CO e apresentaram bons resultados mostrando redução do potencial inicial de oxidação do CO.

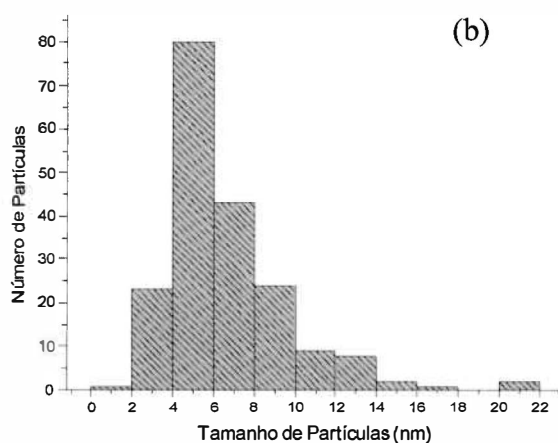
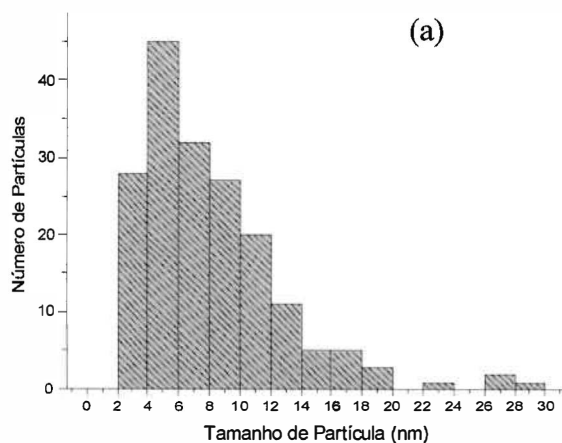
Os valores de tamanho médio das partículas, assim como os histogramas de distribuição foram obtidos através da análise de todas as micrografias obtidas para os diferentes eletrocatalisadores e são apresentados na Tabela VII e Figura 13 respectivamente.

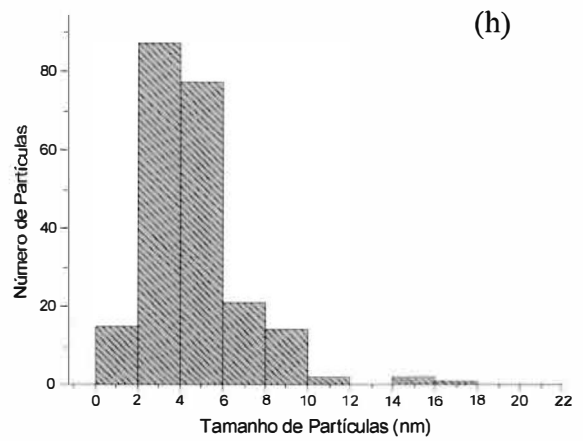
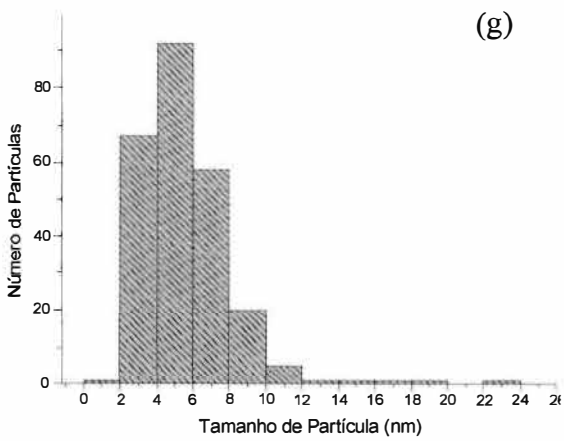
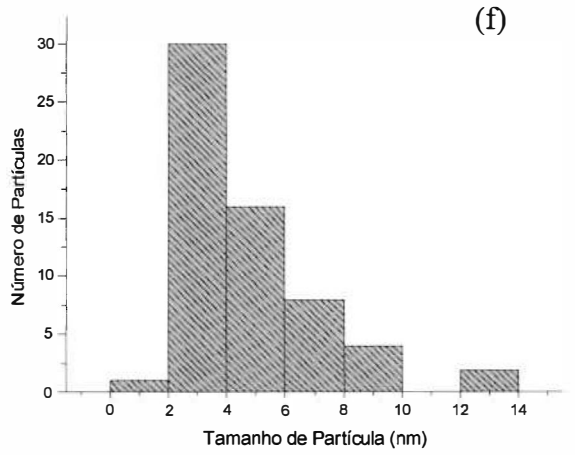
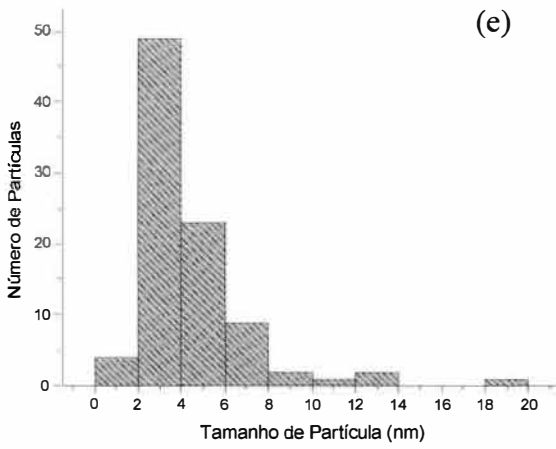
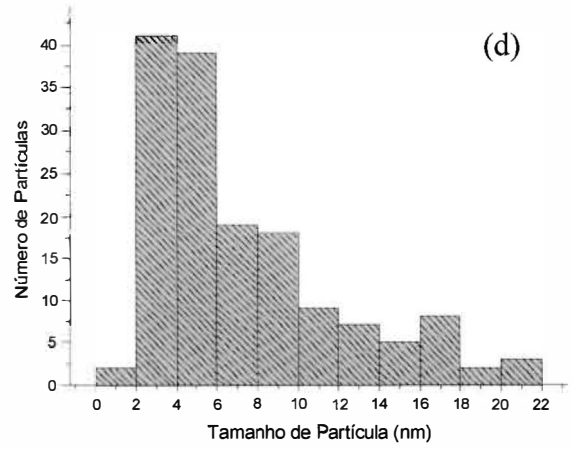
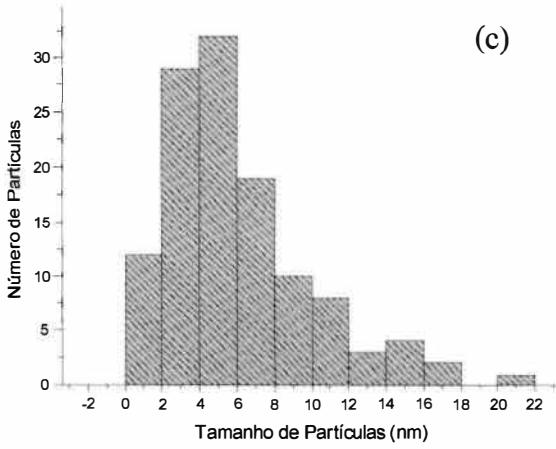
Analisando os valores de tamanho de partículas encontrados por MET não é possível estabelecer uma correlação entre o tamanho de partícula e as quantidades de Pt, Ru e Mo no eletrocatalisador; o que se observa é que os eletrocatalisadores ternários apresentam tamanhos de partículas menores quando comparados com os eletrocatalisadores binários.

Tabela VII: Tamanho médio de cristalito para os eletrocatalisadores de PtRuMo/C.

<i>Composição Nominal dos Eletrocatalisadores</i>	<i>Tamanho médio de cristalito (nm)</i>
Pt	9,8
Pt _{0,6} Ru _{0,4}	6,8
Pt _{0,5} Ru _{0,5}	7,1
Pt _{0,7} Mo _{0,3}	4,7
Pt _{0,6} Mo _{0,4}	6,1
Pt _{0,5} Mo _{0,5}	5,8
Pt _{0,7} Ru _{0,15} Mo _{0,15}	5,0
Pt _{0,6} Ru _{0,2} Mo _{0,2}	5,2
Pt _{0,5} Ru _{0,25} Mo _{0,25}	4,6
Pt _{0,4} Ru _{0,3} Mo _{0,3}	4,1

Analisando os histogramas de distribuição de tamanho de partículas (Figura 13) observa-se que os eletrocatalisadores apresentam partículas com tamanhos entre 1 e 30 nm, sendo que a maior parte destas partículas apresenta tamanho entre 2-4 nm e 4-6 nm dependendo do eletrocatalisador.





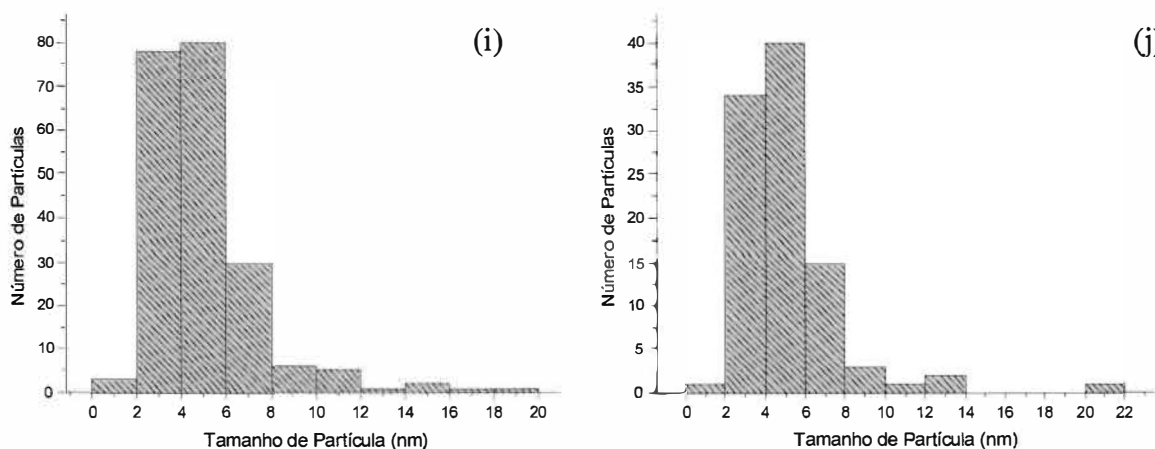


Figura 13: Histogramas de distribuição de tamanho de partículas para os electrocatalisadores (a) Pt/C; (b) Pt_{0,6}Ru_{0,4}/C; (c) Pt_{0,5}Ru_{0,5}/C; (d) Pt_{0,7}Mo_{0,3}/C; (e) Pt_{0,6}Mo_{0,4}/C; (f) Pt_{0,5}Mo_{0,5}/C; (g) Pt_{0,7}Ru_{0,15}Mo_{0,15}/C; (h) Pt_{0,6}Ru_{0,2}Mo_{0,2}/C; (i) Pt_{0,5}Ru_{0,25}Mo_{0,25}/C; (j) Pt_{0,4}Ru_{0,3}Mo_{0,3}/C.

Comparando os resultados obtidos por MET com os valores de tamanho de partículas obtidos por DRX, nota-se uma discrepância entre eles, uma vez que foram observados tamanhos de partículas menores por MET. Nesse caso, é necessário evidenciar que partículas maiores (com tamanho superior a 10 nm) são observadas por MET, como mostram os histogramas de distribuição de tamanho de partículas (Figura 13). Assim sendo, os valores de tamanho de partículas observados por DRX podem ser atribuídos a presença destas partículas, as quais são responsáveis pelos intensos sinais observados e pelos valores de tamanho de cristalito obtidos. Vale lembrar também que os valores obtidos, tanto por DRX, quanto por MET, correspondem a uma média dos valores encontrados para estas análises.

Grande parte dos trabalhos que utilizam as técnicas de DRX e MET para a análise dos electrocatalisadores encontra uma boa correlação entre os dados obtidos. Zhou⁹⁷ e colaboradores estudaram catalisadores a base de Pt, suportados sobre carbono, contendo, Ru, W, Sn e Pd, como segundo metal e catalisadores PtRu, contendo W e Mo como terceiro metal

e observaram tamanhos de partículas entre 2-3 nm tanto por DRX quanto por MET. Uma boa correlação entre os dados de DRX e MET também foi observada por Wang⁶⁸ et al., que estudaram catalisadores de PtRuMo suportados sobre carbono, preparados através de um método de redução química. Eles observaram tamanho de partícula entre 1 e 7 nm com o diâmetro médio das partículas da ordem de 3 nm.

Porém, muitos dos estudos que utilizam estas duas técnicas dão ênfase para os valores de tamanho médio de partículas encontrados por MET, e apenas citam que estes valores são compatíveis com os valores obtidos por DRX, como no trabalho de Ioroi⁹⁸ et al. que prepararam catalisadores de PtMo e PtRu por deposição dos precursores. Outros trabalhos, simplesmente apresentam o tamanho de partículas obtido por MET e a DRX é utilizada apenas na identificação das estruturas cristalinas dos óxidos, como nos trabalhos de Ordóñez⁶³ et al, que estudaram eletrocatalisadores de PtMo/C e de Zhang⁹⁹ e colaboradores que estudaram eletrocatalisadores de PtRuMo preparados por microemulsão.

Como dito anteriormente, ainda é necessária uma melhor compreensão da relação entre morfologia do material, tamanho de partículas, comportamento eletroquímico e atividade catalítica. Essa compreensão é fundamental na tentativa de entender a influência da adição de diferentes metais nos eletrocatalisadores a base de Pt.

4.1.4 – Potencial de Circuito Aberto

O potencial de circuito aberto (E_{ca}) para cada eletrodo foi medido antes do registro dos voltamogramas cíclicos a partir de eletrodos recém preparados. Após a desaeração da solução por gás nitrogênio e de uma hora de imersão do eletrodo na solução de eletrólito suporte, o valor do potencial de circuito aberto foi obtido (Figura 14). A variação do E_{ca} com a composição da camada de óxido é influenciada pela natureza dos óxidos, bem como pelas

reações redox nas camadas superficiais, onde, a medida do E_{ca} pode fornecer informações sobre o par redox predominante na superfície do eletrodo.

As medidas de E_{ca} foram feitas para determinar o par redox que governa a eletroquímica superficial dos eletrodos, tomando-se como base os equilíbrios estabelecidos por Pourbaix¹⁰⁰ para os óxidos investigados no presente trabalho.

A tabela VIII apresenta os equilíbrios dos pares redox associados aos óxidos estudados e seus respectivos valores de potencial padrão¹⁰⁰.

Tabela VIII: Valores de potenciais padrão para Pt, Ru e Mo.

<i>Equilíbrio</i>	<i>E(V) vs ERH</i>
$Pt + H_2O \rightleftharpoons PtO + 2H^+ + 2e^-$	$E_0 = (0,980 - 0,0591 \cdot pH)$
$Ru_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons RuO_2 + 2H^+ + 2e^-$	$E_0 = (0,937 - 0,0591 \cdot pH)$
$MoO_2 + H_2O \rightleftharpoons MoO_3 + 2H^+ + 2e^-$	$E_0 = (0,320 - 0,0591 \cdot pH)$

Para que os valores de E_{ca} obtidos, experimentalmente, pudessem ser comparados com os valores de Pourbaix¹⁰⁰ foi preciso considerar o valor de pH da solução de trabalho (pH = 0). Desta forma, os valores de potenciais padrões que descrevem os equilíbrios acima passam a ser:

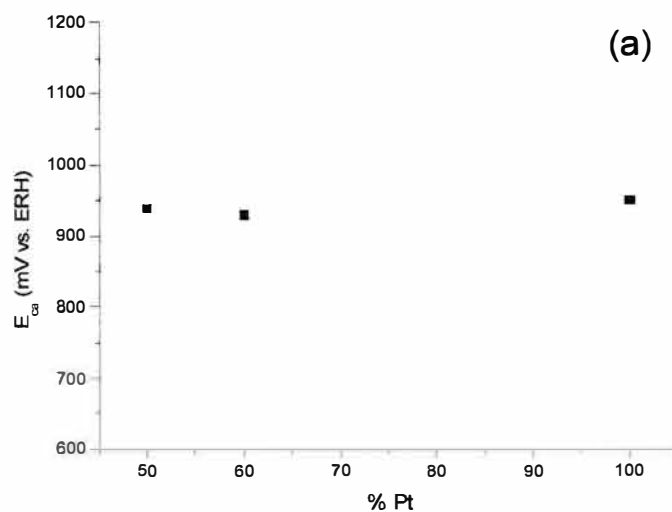
Tabela IX: Valores de potenciais padrão para Pt, Ru e Mo corrigidos para pH = 0.

<i>Equilíbrio</i>	<i>E(V) vs ERH</i>
$Pt + H_2O \rightleftharpoons PtO + 2H^+ + 2e^-$	$E_0 = 0,980$
$Ru_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons RuO_2 + 2H^+ + 2e^-$	$E_0 = 0,937$
$MoO_2 + H_2O \rightleftharpoons MoO_3 + 2H^+ + 2e^-$	$E_0 = 0,320$

A Figura 14 apresenta os valores de E_{ca} obtidos para todos os eletrodos recém preparados em função da composição. Os valores observados para todas as composições

investigadas se apresentam entre 0,84 e 0,96 V vs. ERH e foi observado que estes valores permanecem estáveis durante todo o tempo necessário para realização da medida.

Comparando os valores apresentados por Pourbaix¹⁰⁰ para os óxidos isolados de PtO, RuO₂ e MoO₃ com os valores experimentais obtidos verificou-se que os valores de E_{ca} para todos os eletrodos encontram-se próximos aos potenciais padrões do par redox Pt⁰/Pt²⁺ (0,980 V vs. ERH) e do para redox Ru³⁺/Ru⁴⁺ (0,937 V vs. ERH), sendo que para os eletrodos de Pt pura e PtMo os valores de E_{ca} encontram-se mais próximos do valor do potencial da platina e para os eletrodos de PtRu e PtRuMo se encontram mais próximos ao valor do potencial do rutênio. Porém, os eletrodos ternários com maior porcentagem de rutênio e molibdênio na composição nominal apresentam uma variação considerável no valor de E_{ca} . Assim, pode-se dizer que o aumento da porcentagem destes metais na composição do eletrodo afeta a eletroquímica superficial e que tanto a transição Pt⁰/Pt²⁺, quanto a Ru³⁺/Ru⁴⁺ tem influência direta sobre as transições superficiais destes eletrodos.



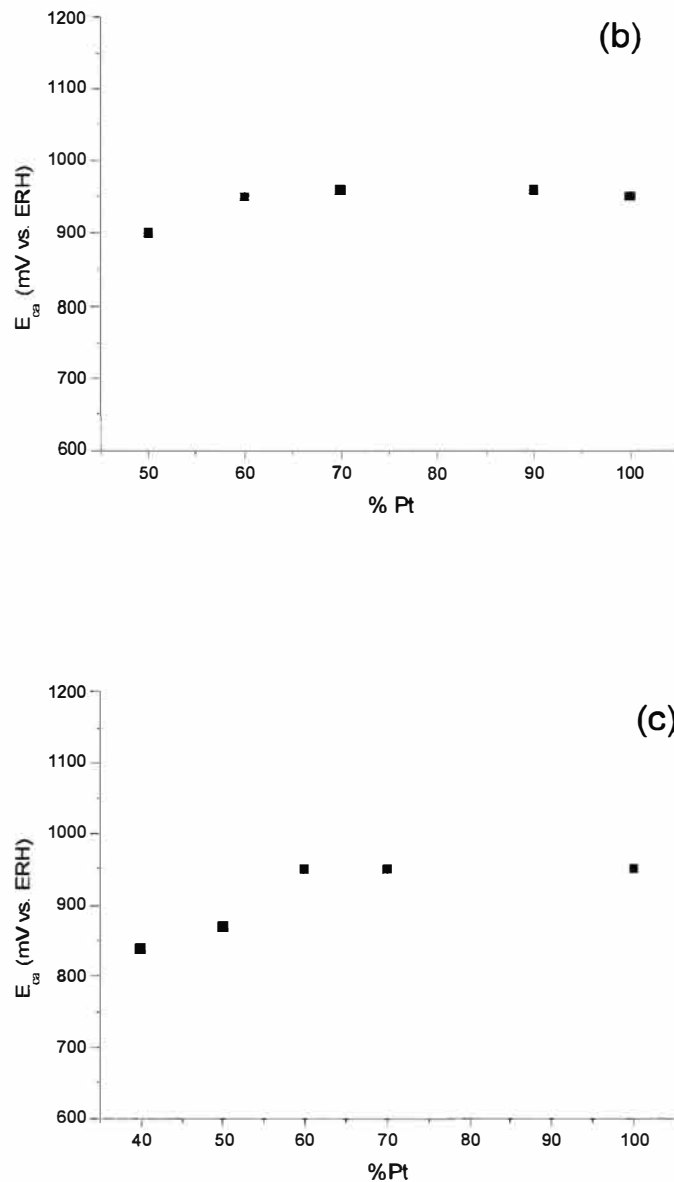


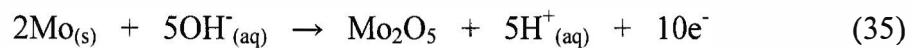
Figura 14: Valores de Potencial de Circuito Aberto para os eletrodos recém preparados em função da concentração de platina em solução de eletrólito suporte $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (a) eletrodos binários contendo Pt e Ru; (b) eletrodos binários contendo Pt e Mo e (C) eletrodos ternários contendo Pt, Ru e Mo.

El Shayeb¹⁰¹ e colaboradores estudaram o comportamento eletroquímico dos eletrodos de molibdênio em vários meios eletrolíticos (ácidos, básicos e tampões) utilizando eletrodos comerciais de molibdênio puro da L.L. Light & Co. Ltd. Colnbrook England. Eles avaliaram a variação do potencial de circuito aberto por três horas e observaram que, para os diferentes

meios, o comportamento do potencial dos eletrodos de molibdênio foi muito parecido sendo que não houve uma variação significativa do potencial de circuito aberto no decorrer do tempo. Eles atribuíram essa aparente “nobreza” do molibdênio à uma ausência do contato direto do metal com a solução de eletrólito devido ao recobrimento do molibdênio pelo composto Mo_2O_5 , o qual é relativamente insolúvel em soluções aquosas e ácidas e é formado rapidamente pelas seguintes reações, dependendo do meio avaliado:



e/ou

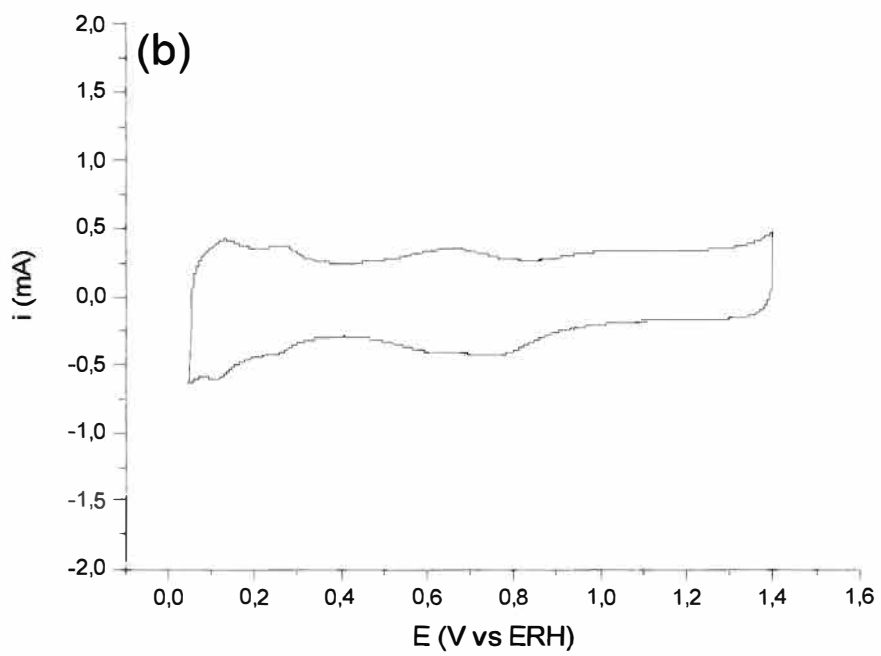
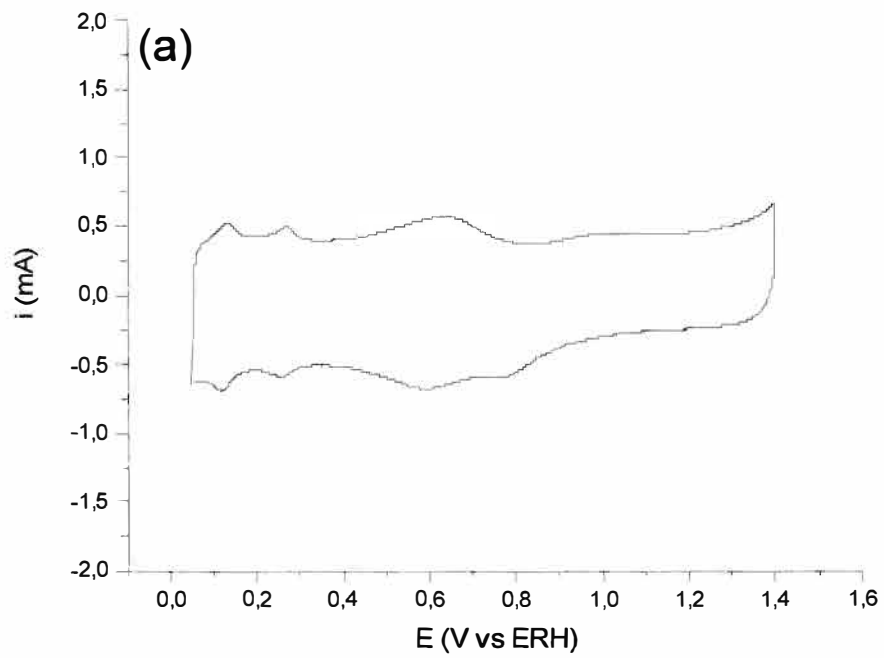


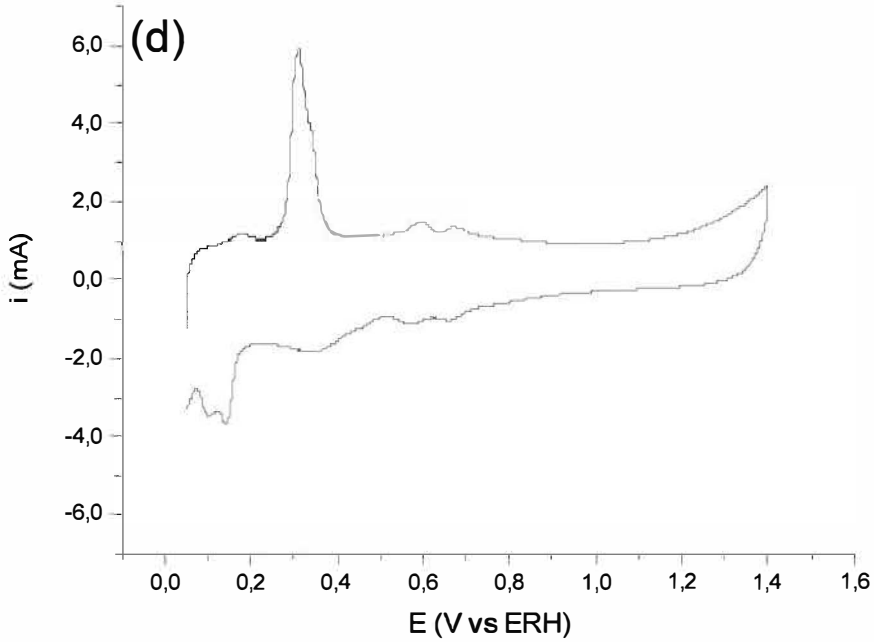
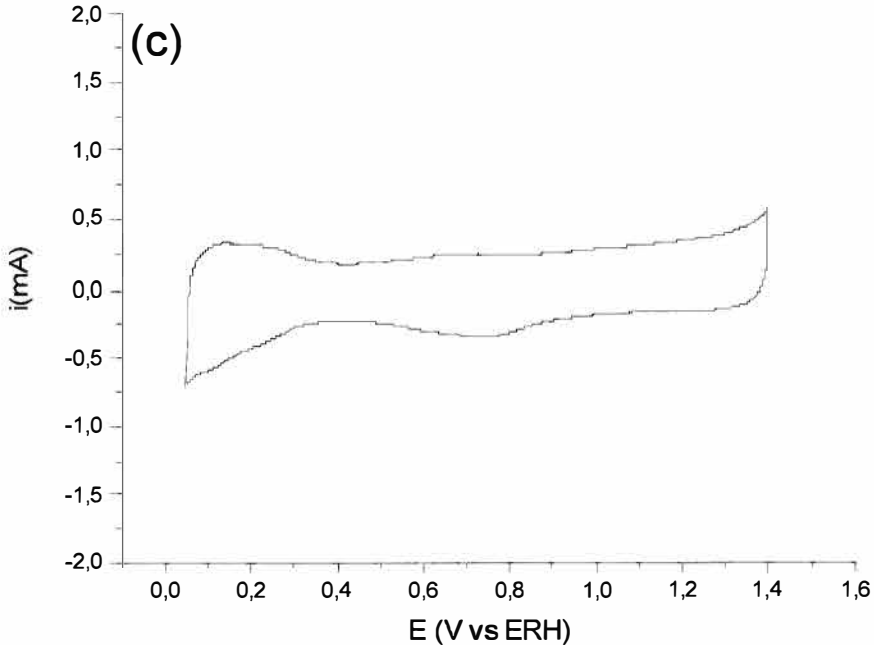
4.1.5 – Voltametria Cíclica

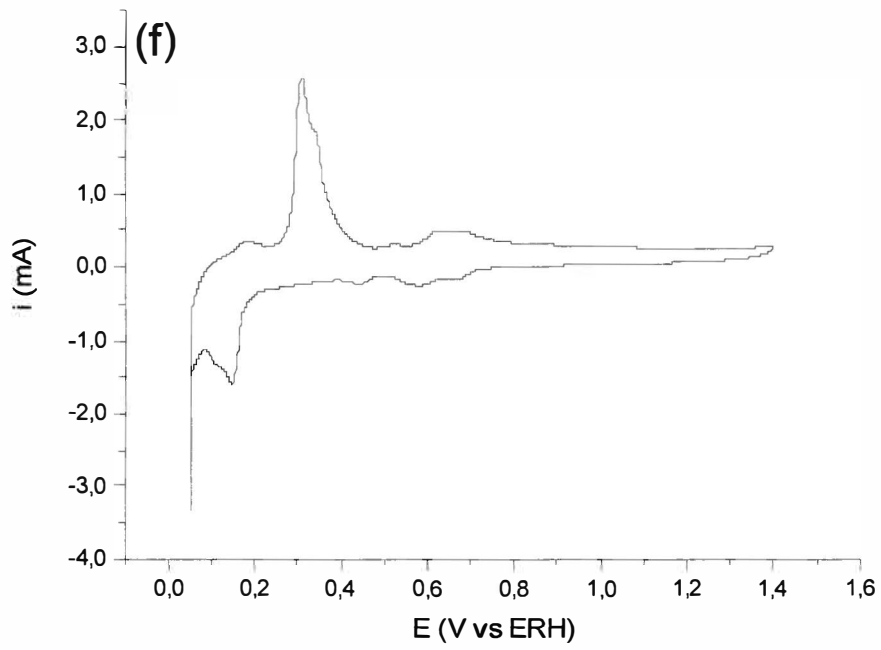
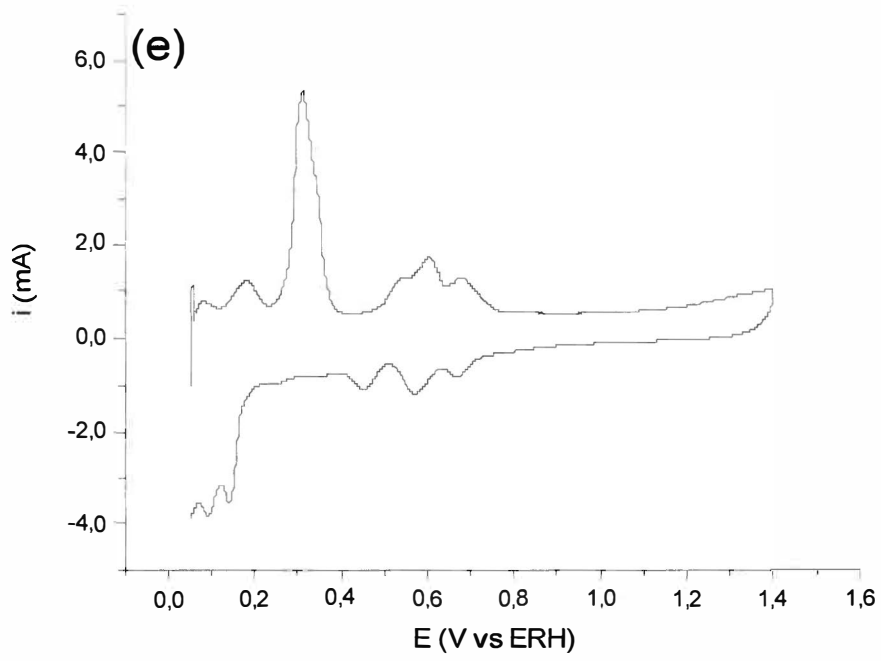
A caracterização eletroquímica superficial dos eletrodos foi realizada através da voltametria cíclica em meio ácido ($\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} com os voltamogramas cíclicos registrados entre 0,05 e 1,4 V vs ERH e 0,05 e 0,9 V vs ERH.

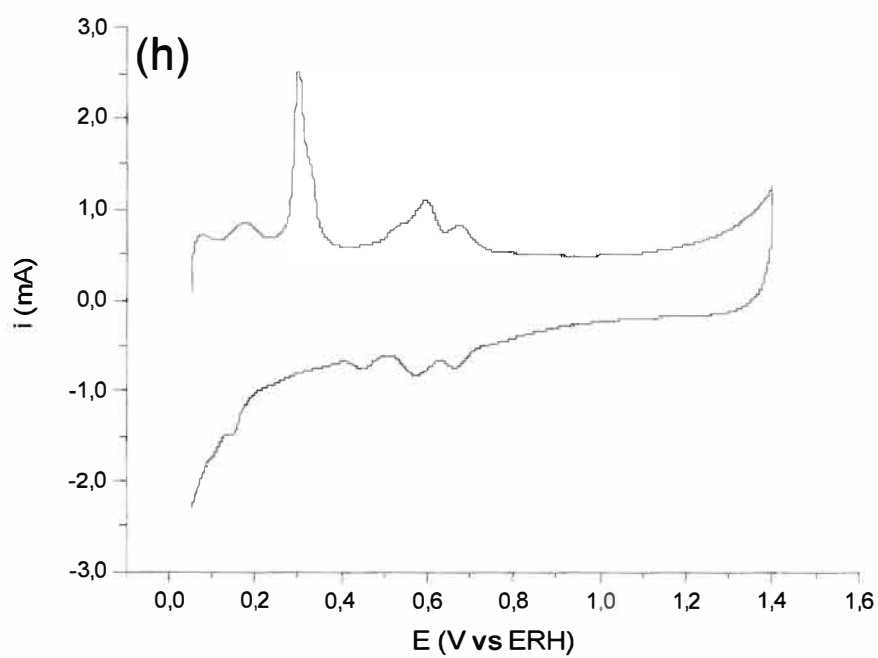
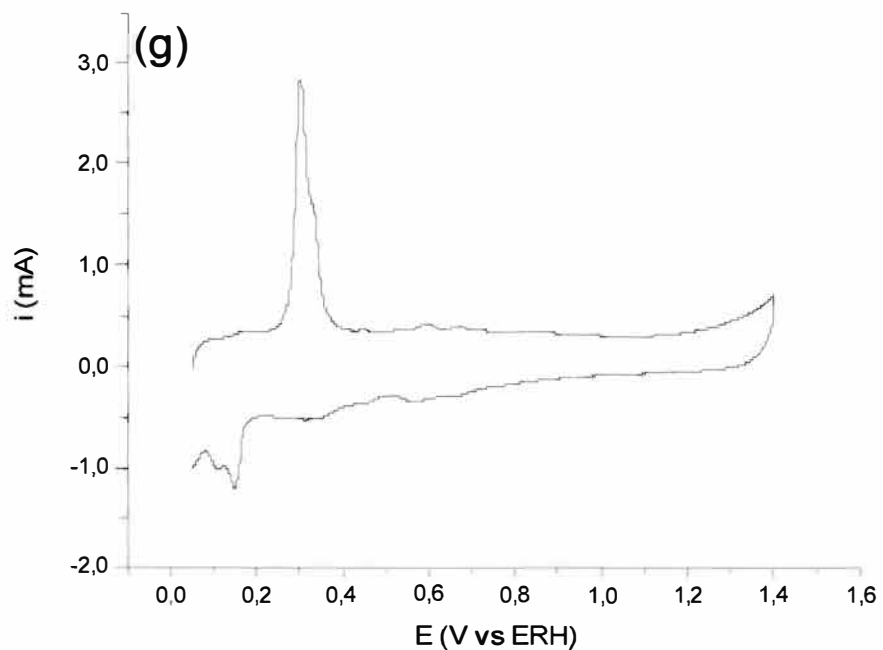
Esses limites anódico e catódico utilizados na voltametria cíclica foram escolhidos com o intuito de observar apenas carregamento da dupla camada elétrica e as transições redox no estado sólido dos óxidos.

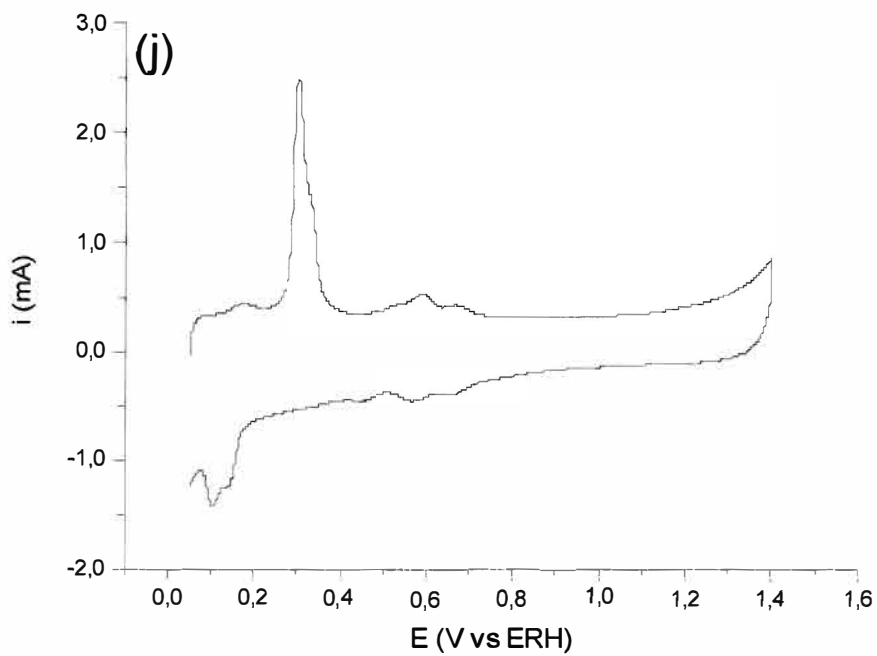
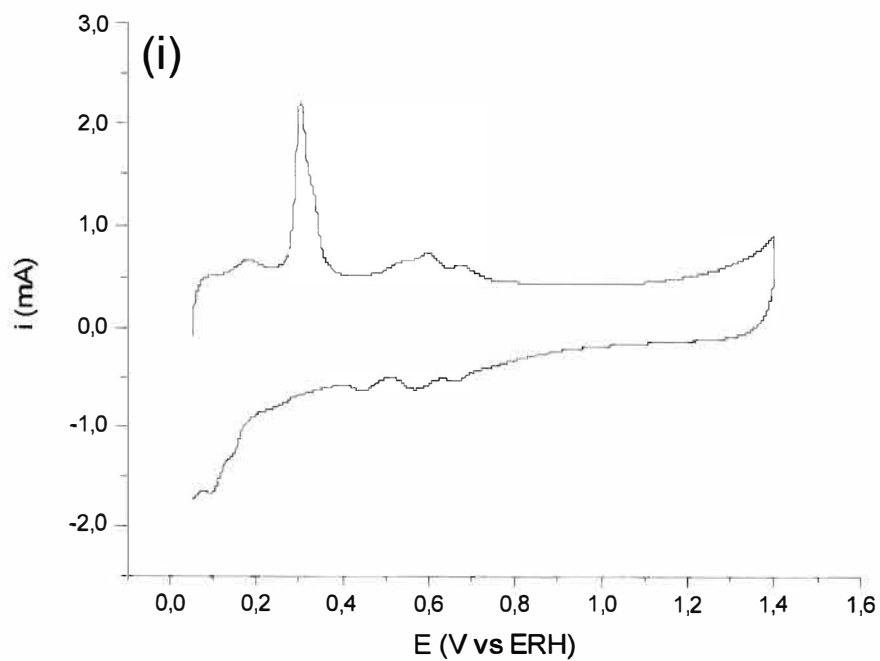
Os voltamogramas registrados para os eletrodos de trabalho são apresentados na Figura 15.











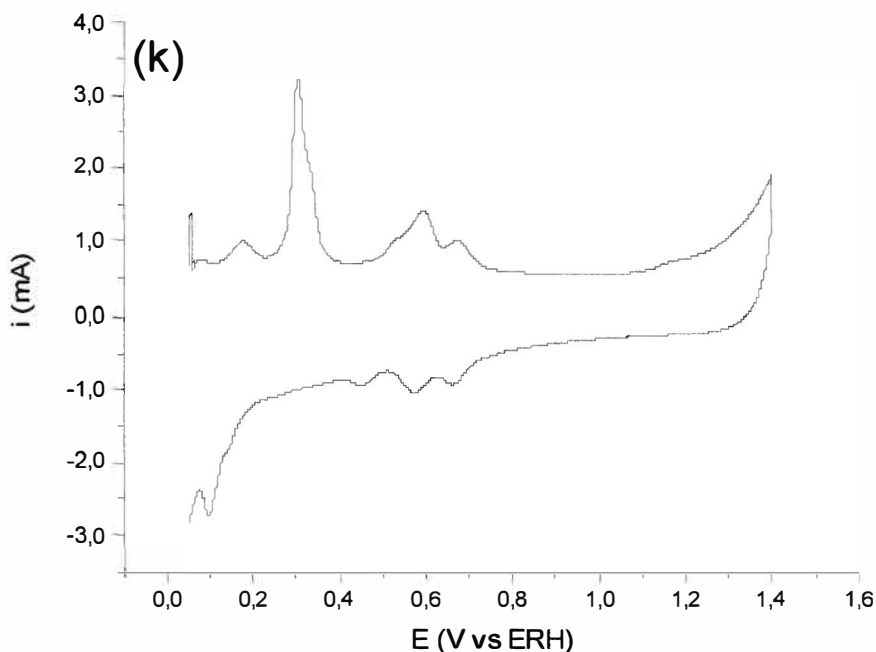


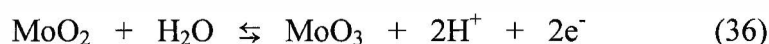
Figura 15: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de trabalho registrados em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à 50 mV s^{-1} entre $0,05$ e $1,4 \text{ V}$ (a)Pt/C; (b)Pt_{0,6}Ru_{0,4}/C; (c)Pt_{0,5}Ru_{0,5}/C; (d)Pt_{0,9}Mo_{0,1}/C; (e)Pt_{0,7}Mo_{0,3}/C; (f)Pt_{0,6}Mo_{0,4}/C; (g)Pt_{0,5}Mo_{0,5}/C; (h)Pt_{0,7}Ru_{0,15}Mo_{0,15}/C; (i)Pt_{0,6}Ru_{0,2}Mo_{0,2}/C; (j)Pt_{0,5}Ru_{0,25}Mo_{0,25}/C; (k)Pt_{0,4}Ru_{0,3}Mo_{0,3}/C.

O voltamograma do eletrodo de Pt/C mostra as regiões típicas de adsorção e dessorção de hidrogênio entre $0,05$ e $0,30 \text{ V}$, os picos anódico e catódico, devido ao carbono, próximo a $0,6 \text{ V}$ e os picos de formação e redução do óxido de Pt em aproximadamente $0,95$ e $0,75 \text{ V}$ respectivamente.

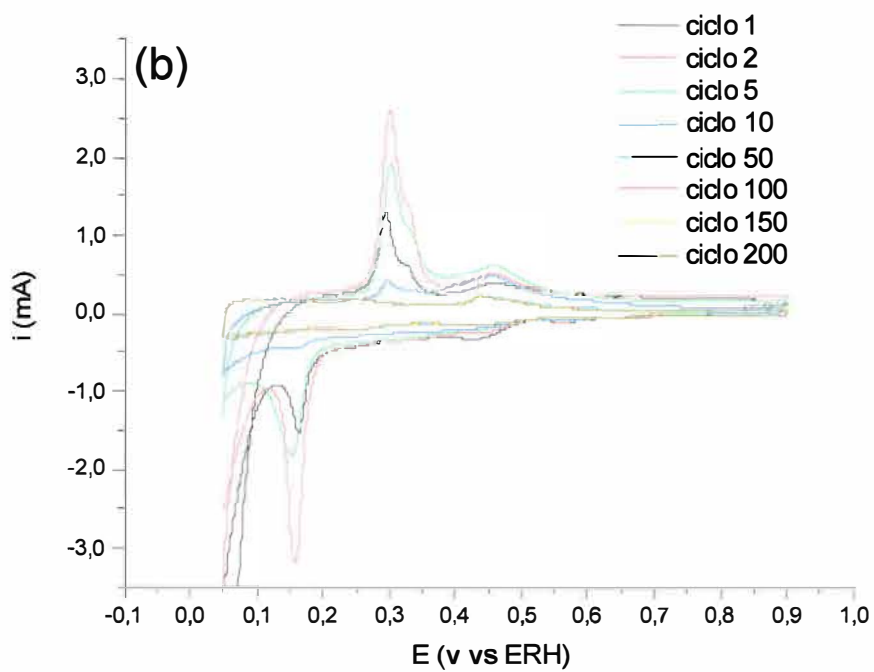
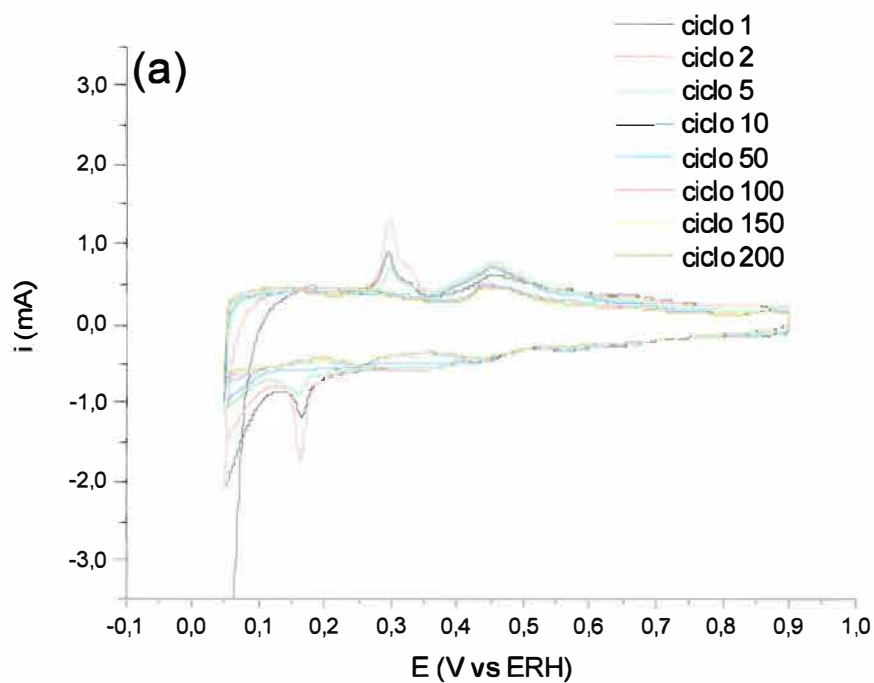
Para os eletrodos Pt_{0,5}Ru_{0,5}/C e Pt_{0,6}Ru_{0,4}/C observa-se a transição Ru(III)/Ru(IV) em aproximadamente $0,7 \text{ V}$ e os picos da região de adsorção e dessorção de hidrogênio pouco definidos, o que é característico dos eletrodos de PtRu^{64,102}. Diversos trabalhos^{38,103,104} que utilizam Pt e Ru na preparação dos electrocatalisadores observaram a transição redox do estado sólido do Ru(III)/Ru(IV) na região entre $0,5 - 0,8 \text{ V}$ e também observaram um aumento de corrente na região da dupla camada, o que pode ser atribuído a transição entre as espécies

Ru(III) e Ru (IV). Esse aumento de corrente na região da dupla camada indica que os sítios de rutênio estão expostos na solução, contribuindo no comportamento eletroquímico superficial e na habilidade de adsorção de espécies OH.

Já para os eletrodos binários e ternários contendo Mo, duas regiões apresentam picos bem definidos devido à presença de espécies de Mo: neste caso, pode se observar um pico em 0,32 V vs ERH e vários picos entre 0,42 e 0,67 V vs ERH. A presença destas duas regiões sugere que a oxidação do molibdênio envolve diferentes estados de oxidação^{71,105}. O primeiro pico em 0,32 V pode ser atribuído à oxidação de MoO₂ para MoO₃ o que está de acordo com o potencial termodinâmico para a seguinte reação^{66,100}:



A existência do MoO₂ na superfície não era esperada já que esta espécie não foi detectada pela DRX. Entretanto, os experimentos de voltametria foram iniciados no potencial de 0,05 V, o qual é suficiente para reduzir o MoO₃ à MoO₂. Este comportamento é claramente identificado nos voltamogramas obtidos com os eletrocatalisadores binários de platina e molibdênio (Figura 16) nos quais uma alta corrente catódica é observada no início dos voltamogramas. A ciclagem do eletrodo (Figura 16) dá indícios de uma diminuição constante do pico em 0,32 V vs ERH, que pode ser atribuída à formação de espécies de Mo solúveis em solução ácida.



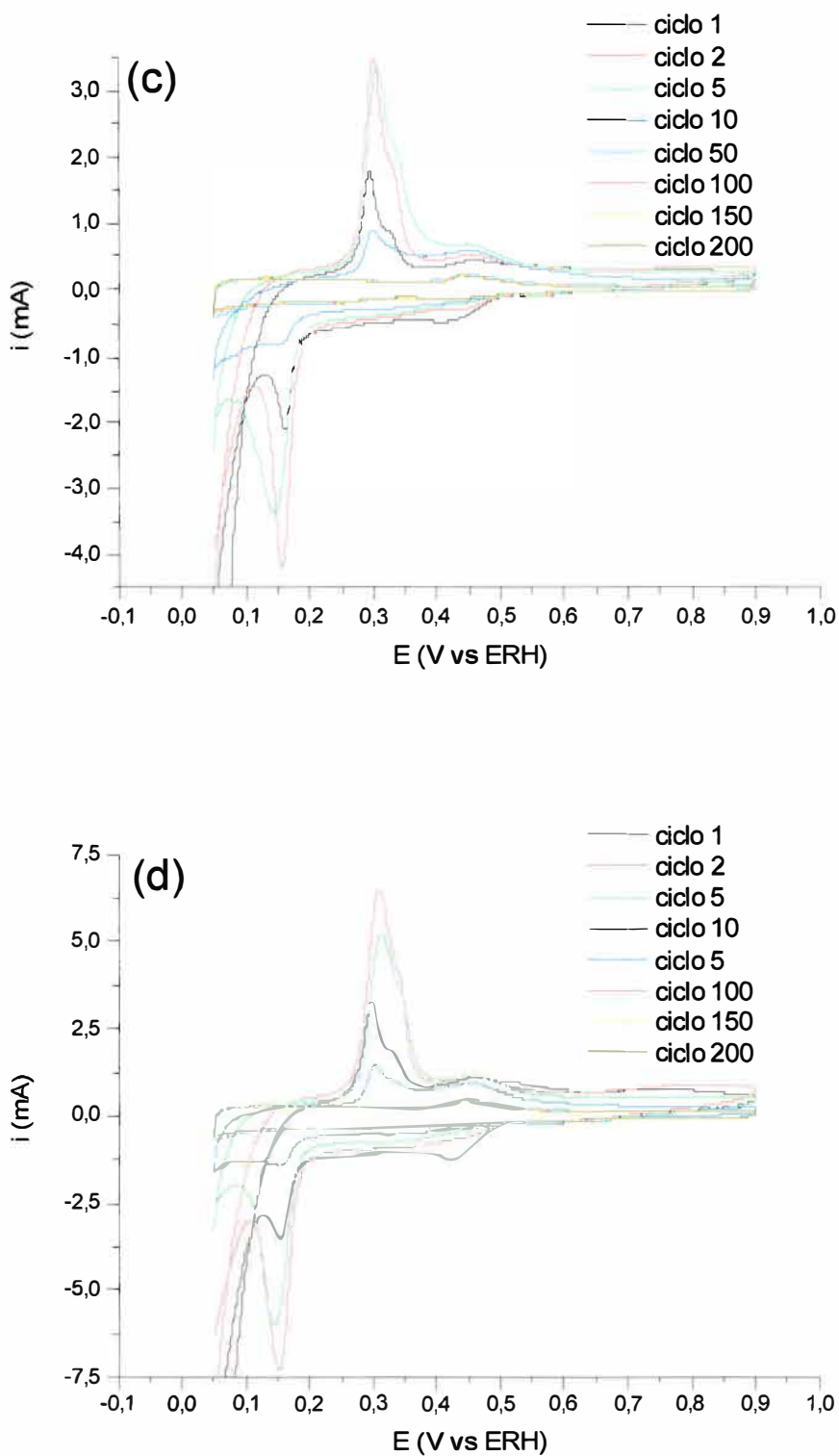
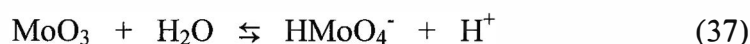


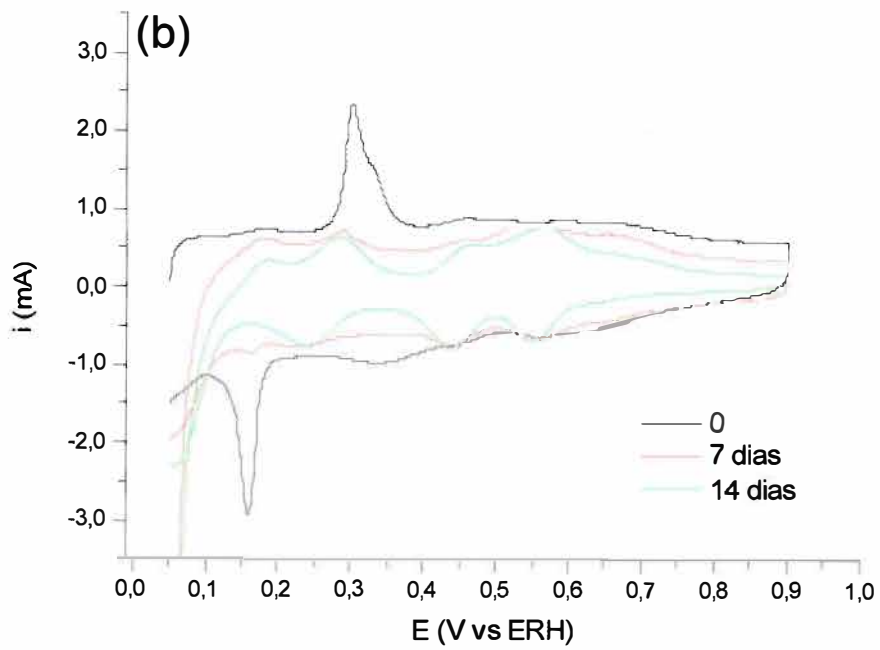
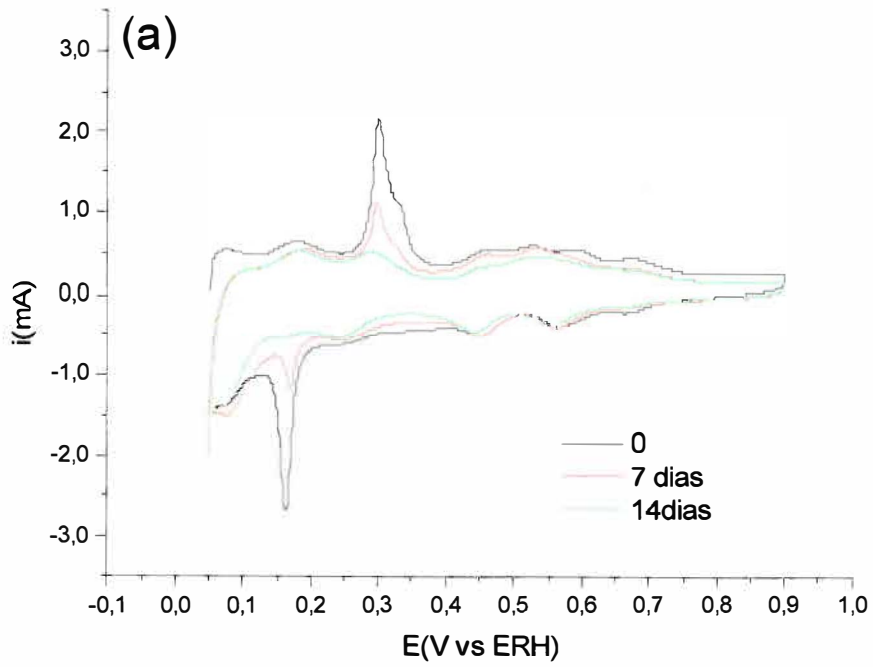
Figura 16: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos binários contendo Pt e Mo registrados em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à 50 mV s^{-1} entre $0,05$ e $0,9 \text{ V}$ (a) $\text{Pt}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}/\text{C}$; (b) $\text{Pt}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}/\text{C}$; (c) $\text{Pt}_{0,6}\text{Mo}_{0,4}/\text{C}$; (d) $\text{Pt}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}/\text{C}$.

A perda irreversível de molibdênio da superfície do eletrodo foi previamente relatada na literatura^{54,55,106}. O óxido MoO₃ é solúvel em soluções ácidas¹⁰⁷, resultando na formação de espécies HMoO₄⁻, que são as espécies solúveis mais estáveis no pH do eletrólito suporte utilizado¹⁰⁰:



Nos voltamogramas dos eletrocatalisadores binários de Pt e Mo (Figura 16) um pico catódico é observado em 0,16 V. Ao submeter este eletrodo à ciclagem contínua se observa que este pico catódico também diminui e, portanto, deve estar associado com a redução MoO₃, levando à formação de óxido MoO₂. A contínua solubilização do MoO₃ resulta na redução tanto do pico anódico quanto do catódico.

A fim de confirmar a natureza da dissolução observada, um experimento foi realizado para determinar o efeito do envelhecimento da suspensão utilizada na preparação dos eletrodos de trabalho. As suspensões preparadas com os pós de composição nominal Pt₉₀Mo₁₀/C, Pt₇₀Mo₁₀/C, Pt₆₀Mo₄₀/C e Pt₅₀Mo₅₀/C em solução água/Nafion[®], conforme descrito no capítulo III, seção 3.8, foram usadas na preparação dos eletrodos após serem deixadas em repouso durante 0, 7 e 14 dias. O comportamento voltamétrico dos eletrodos foi avaliado entre 0,05 e 0,9 V em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, e a Figura 17 mostra os primeiros voltamogramas cíclicos dos eletrodos preparados nestas condições. Pode-se observar claramente que os picos da transição MoO₃/MoO₂ em 0,32 e 0,16 V, diminuem quando comparamos os eletrodos preparados com a suspensão nova e os eletrodos preparados com a suspensão envelhecida por 7 e 14 dias. Esse comportamento confirma que MoO₃ é solubilizado, e que esta espécie está relacionada ao pico em 0,32 V.



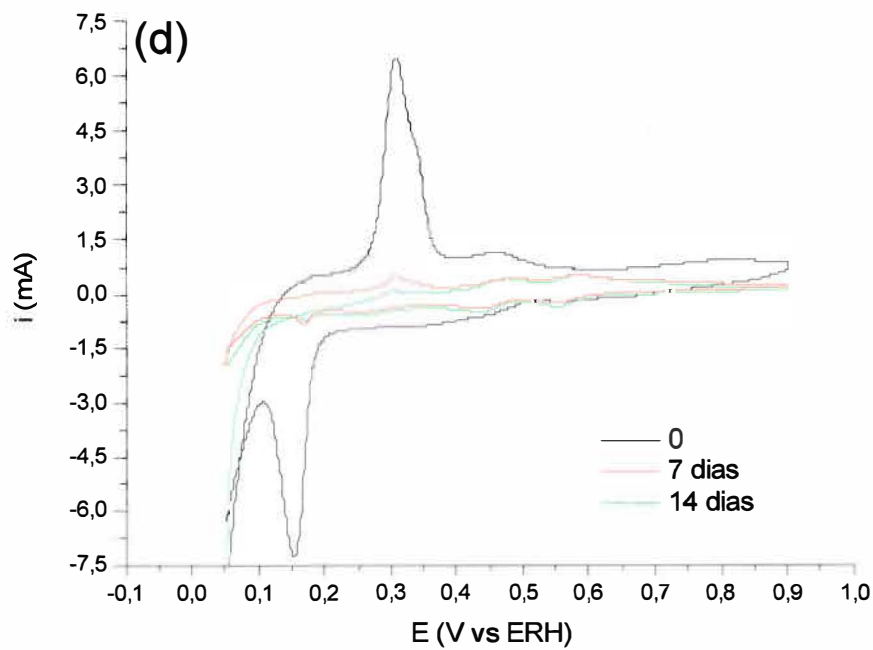
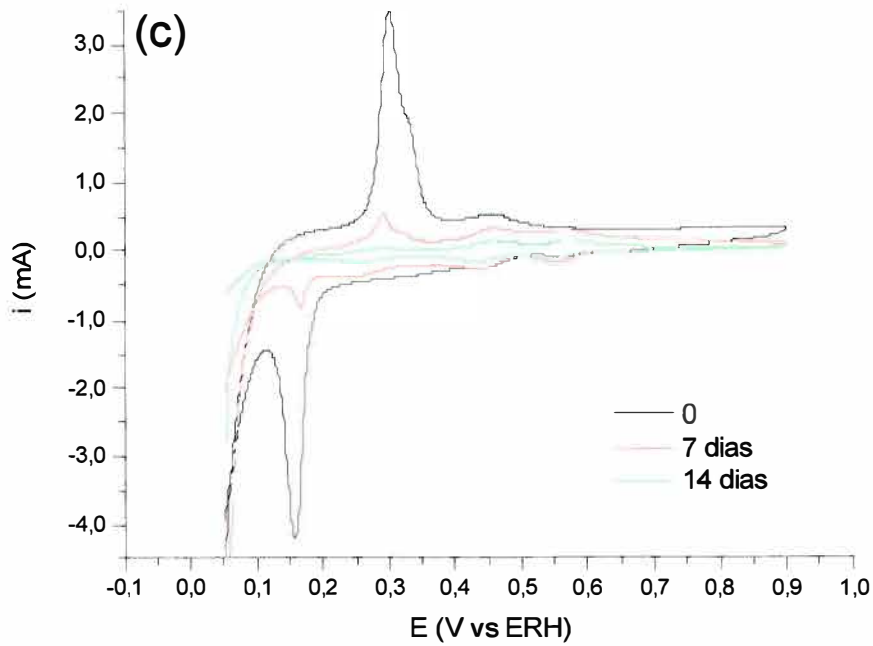


Figura 17: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos (a)Pt_{0,9}Mo_{0,1}/C; (b)Pt_{0,7}Mo_{0,3}/C; (c)Pt_{0,6}Mo_{0,4}/C; (d)Pt_{0,5}Mo_{0,5}/C em 0,5mol L⁻¹ H₂SO₄ preparados com suspensão envelhecida por 0, 7 e 14 dias.

Nos voltamogramas das Figuras 15, 16 e 17 também são observados alguns picos na região entre 0,42 e 0,67 V vs ERH. Lebedeva e Janssen⁵⁸ encontraram resultados semelhantes usando ânodos bimetálicos de PtMo/C e atribuíram esses picos a existência de molibdênio livre, ou seja, que não participa da formação de ligas, o qual pode sofrer oxidação neste intervalo de potencial. No entanto, uma clara atribuição dos picos ainda não foi apresentada.

Os resultados na Figura 17 mostram que os picos no intervalo de potencial entre 0,42 / 0,67 V não desaparecem após a redução do pico em 0,32 V. Isto indica que eles estão relacionados com a oxidação de espécies distintas, e que não estão relacionados com etapas sequenciais de reações de oxidação/redução.

Uma série de estruturas de óxido de molibdênio com estequiometria $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$, como Mo_8O_{23} , Mo_4O_{11} , e Mo_3O_8 , são possivelmente formadas entre as estrutura rutila distorcidas do MoO_3 e do MoO_2 ⁵⁷. Estes óxidos apresentam razões Mo:O não estequiométricas e valências mistas entre Mo^{5+} e Mo^{6+} . Nos resultados de DRX, a única espécie de molibdênio detectada foi o MoO_3 , o qual apresenta o mais alto estado de oxidação do molibdênio. No entanto, a presença de outras estruturas de óxido na superfície do catalisador não pode ser descartada em função dos dados de DRX, uma vez que outros óxidos de molibdênio podem estar presentes em pequenas quantidades e apresentando baixa cristalinidade. Dados de XPS obtidos para PtMoO_x preparados por diversos métodos mostraram a presença de Mo nas valências +4, +5 e +6^{62,66}. Os óxidos $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ são menos solúveis que o MoO_3 , e a transição de Mo^{5+} para Mo^{6+} deve ocorrer em um potencial mais positivo do que o esperado para a transição de MoO_2 para MoO_3 . A existência de uma série de picos na região entre 0,42 - 0,67 V é, portanto, atribuída à oxidação/redução do molibdênio presente nas estruturas $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$.

Estudos voltamétricos complementares foram realizados, a fim de verificar o comportamento eletroquímico das espécies solubilizadas. Para tanto, dois eletrodos de composição nominal $\text{Pt}_{90}\text{Mo}_{10}/\text{C}$ foram submetidos a 150 ciclos voltamétricos em solução de

H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, para acumular as espécies solúveis de molibdênio em solução (Figura 18). Um eletrodo de Pt lisa foi, então, introduzido nessa solução, e realizou-se a voltametria cíclica novamente. O resultado é apresentado na Figura 19.

Os voltamogramas da Figura 19 mostram os picos correspondentes as reações de oxidação/redução das espécies solúveis de molibdênio em $0,44$ e $0,42 \text{ V}$, respectivamente¹⁰⁰. Os voltamogramas cíclicos obtidos são semelhantes aos voltamogramas obtidos em soluções Na_2MoO_4 ^{62,66,71,72} e os picos observados devem corresponder à seguinte reação:



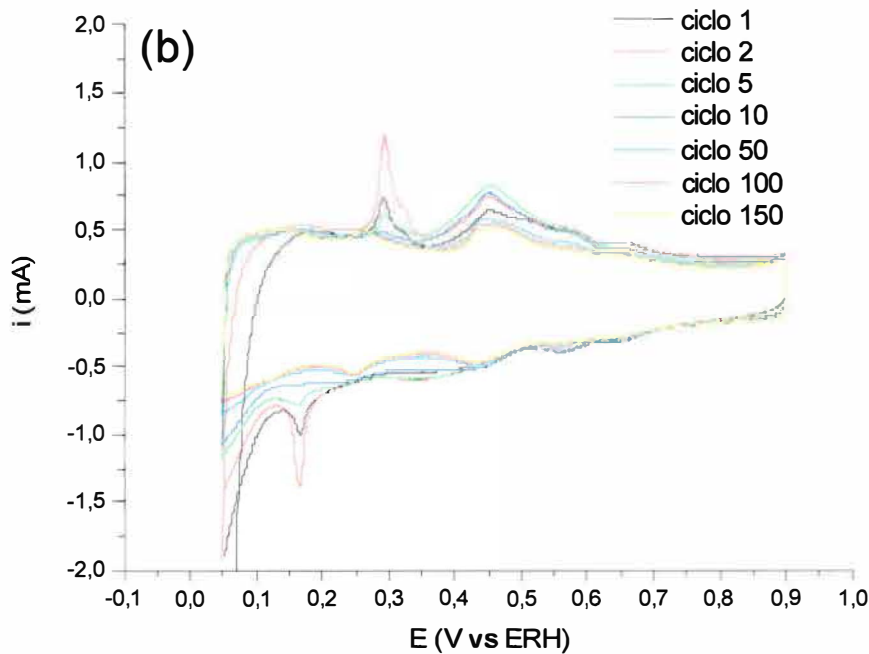
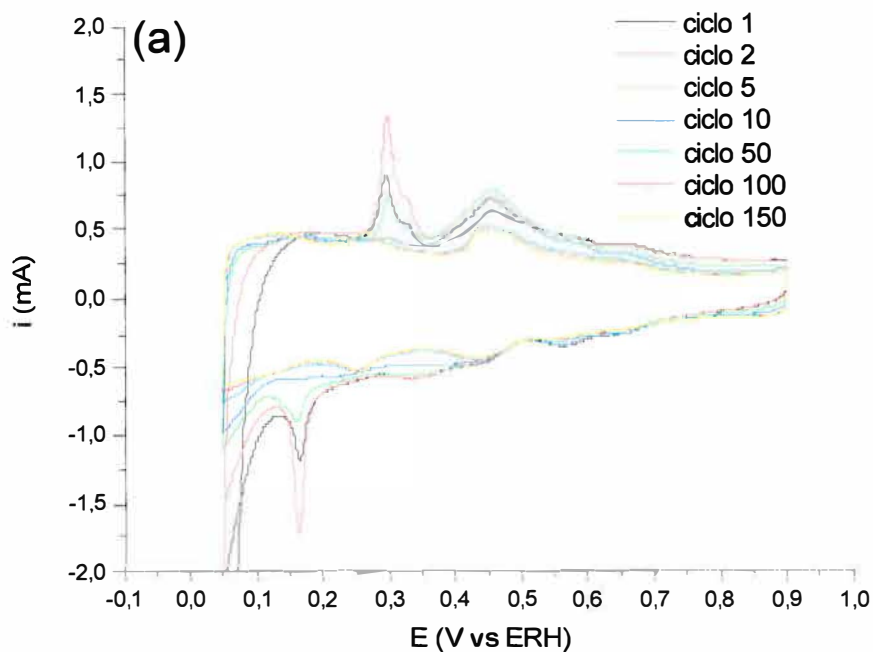


Figura 18: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos $\text{Pt}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}/\text{C}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ entre $0,05$ e $0,9 \text{ V}$ à 50 mVs^{-1} por 150 ciclos.

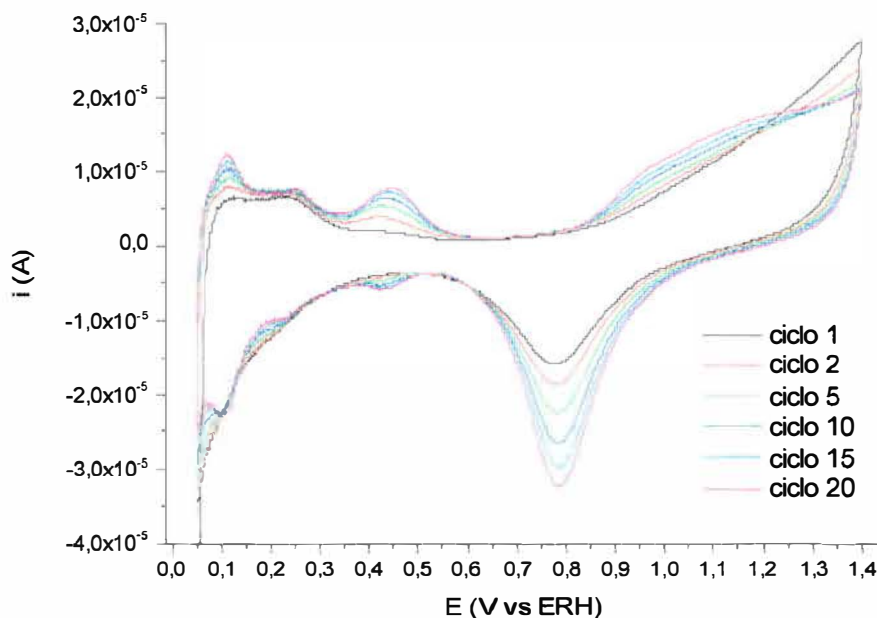


Figura 19: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Pt lisa em $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ + espécies de molibdênio solubilizadas.

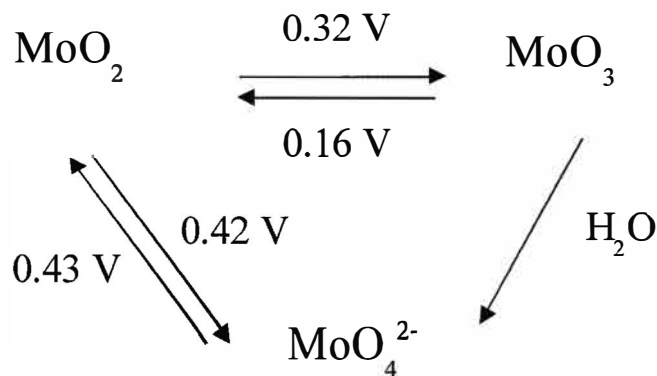
Ao comparar os dados observados com os resultados apresentados na literatura, é possível identificar vários aspectos semelhantes no comportamento voltamétrico das espécies de Mo, apesar da diferença nos métodos de preparação empregados. Muitos autores^{54,62,66,69,72,108} têm preparado eletrodos de PtMo por eletrodeposição em solução Na_2MoO_4 . Este processo corresponde à reação 38, e o comportamento voltamétrico é semelhante ao observado na Figura 19, onde as espécies solubilizadas foram depositadas em um eletrodo de Pt lisa.

Dos Anjos et al.⁵⁵ prepararam eletrodos bimetálicos de PtMo pelo processo arc-melting furnace. Esses autores também observaram o pico em 0,44 V, que foi atribuído à solubilização de espécies Mo livre. Martinez-Huerta et al.⁴⁵ prepararam diferentes catalisadores PtRu/MoO_x/C pelo método de deposição-precipitação, utilizando MoCl_5 e também MoO_3 da Aldrich. Para as amostras preparadas com MoCl_5 , esses autores observaram um pico anódico

em 0,44 V e um pico catódico em 0,40 V. Estes picos foram atribuídos à transição $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ para formar MoO_x ($2,5 < x < 3$). No entanto, esta transição deve ocorrer em potenciais maiores que 0,54 V⁷⁶, assim o pico em 0,44 V também deve estar relacionado com o processo descrito na reação 40. O eletrodo preparado por Martinez-Huerta et al.⁴⁵ com o MoO_3 da Aldrich apresentou o mesmo pico em 0,44 V e outro pico anódico em 0,27 V. Estes autores observaram uma redução no pico de 0,27 V, após 50 ciclos, devido à formação de espécies solúveis de Mo.

Lebedeva e Janssen⁵⁸ prepararam catalisadores de PtMo/C por um método químico utilizando formaldeído ou ácido fórmico como agente redutor em solução de MoCl_5 . Os voltamogramas obtidos em solução de H_2SO_4 0.5 mol L⁻¹ são semelhantes aos voltamogramas da Figura 16, após a redução do pico em 0,32 V. Em ambos os casos, são observados picos anódicos entre 0,42 e 0,67 V. Lebedeva e Janssen⁵⁸ atribuíram esse processo a presença de espécies Mo livre, mas estes autores não atribuíram a uma reação específica. Por outro lado, Mukerjee e Urian⁷⁶ analisaram o comportamento de eletrodos PtMo da ETEK por XAS in situ e descobriram que a transição $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ ocorre em potenciais maiores que 0,54 V. Os possíveis óxidos que apresentam o molibdênio nos estados de oxidação +5 e +6 podem ser representados por $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$, como discutido anteriormente. Desde que, pelo menos, três picos podem ser identificados na Figura 15 no intervalo de potencial entre 0,42 / 0,67 V, eles podem estar relacionados com a presença de vários óxidos de molibdênio não-estequiométricos.

Um esquema geral pode ser proposto para os resultados voltamétricos encontrados neste trabalho para os eletrodos contendo molibdênio de acordo com dados termodinâmicos¹⁰⁰:



Os picos que se encontram entre 0,42 e 0,67 V podem ser representados pelo seguinte esquema geral:



4.1.6 – Espectroscopia de Fotoelétrons induzida por Raios X

Na tentativa de verificar os estados de oxidação dos metais presentes nos eletrocatalisadores foram realizadas análises de XPS com as amostras contendo platina e molibdênio nas composições Pt₉₀Mo₁₀ e Pt₇₀Mo₃₀. As amostras foram preparadas com as suspensões após serem deixadas em repouso por 0 (Pt₉₀Mo₁₀ e Pt₇₀Mo₃₀) e 14 (Pt₇₀Mo₃₀) dias e a suspensão preparada e deixada em repouso por 14 dias foi preparada com e sem a presença de Nafion[®].

A Tabela X apresenta os resultados com relação a proporção dos diferentes óxidos e metais que compõem os eletrocatalisadores analisados.

Tabela X: Componentes estruturais e suas composições obtidas por XPS.*Componentes Estruturais (%)*

Pt ₉₀ Mo ₁₀		Pt ₇₀ Mo ₃₀		Pt ₇₀ Mo ₃₀ 14 dias sem Nafion [®]		Pt ₇₀ Mo ₃₀ 14 dias com Nafion [®]	
Composto	(%)	Composto	(%)	Composto	(%)	Composto	(%)
Pt ⁰	62,4	Pt ⁰	62,4	Pt ⁰	51,7	Pt ⁰	0
PtO	23,1	PtO	23,1	PtO	32,7	PtO	37,6
PtO ₂	14,5	PtO ₂	14,5	PtO ₂	10,5	PtO ₂	62,4
				PtCO _x	5,1		
MoO ₂	19,9	MoO ₂	11,7	MoO ₂	9,9	MoO ₃	15,3
MoO ₃	80,1	MoO ₃	88,3	MoO ₃	90,1	MoO ₂ F ₂ ou MoOF ₄	84,4

Como pode ser observado pelos dados da Tabela X para todos os eletrocatalisadores analisados a platina apresenta-se na forma metálica majoritariamente mas PtO e PtO₂ também foram encontrados. Entretanto, para o eletrocatalisador deixado em repouso por 14 dias na presença de nafion[®] toda a platina metálica é oxidada promovendo a formação de PtO e PtO₂. Quanto ao molibdênio, é observada a presença do óxido de molibdênio(IV) para os eletrocatalisadores Pt₉₀Mo₁₀, Pt₇₀Mo₃₀ e Pt₇₀Mo₃₀ 14 dias sem nafion[®] e no eletrocatalisador deixado em repouso por 14 dias contendo nafion[®] existe a possibilidade da formação de um oxifluoreto de molibdênio.

Os resultados de XPS indicam que os catalisadores apresentam espécies ricas em oxigênio e estas espécies podem facilitar a oxidação de CO adsorvido nos sítios da platina⁸⁶.

Os espectros fotoeletrônicos de raios X são apresentados na Figura 20 e suas deconvoluções são apresentadas nas Figuras 21, 22, 23 e 24.

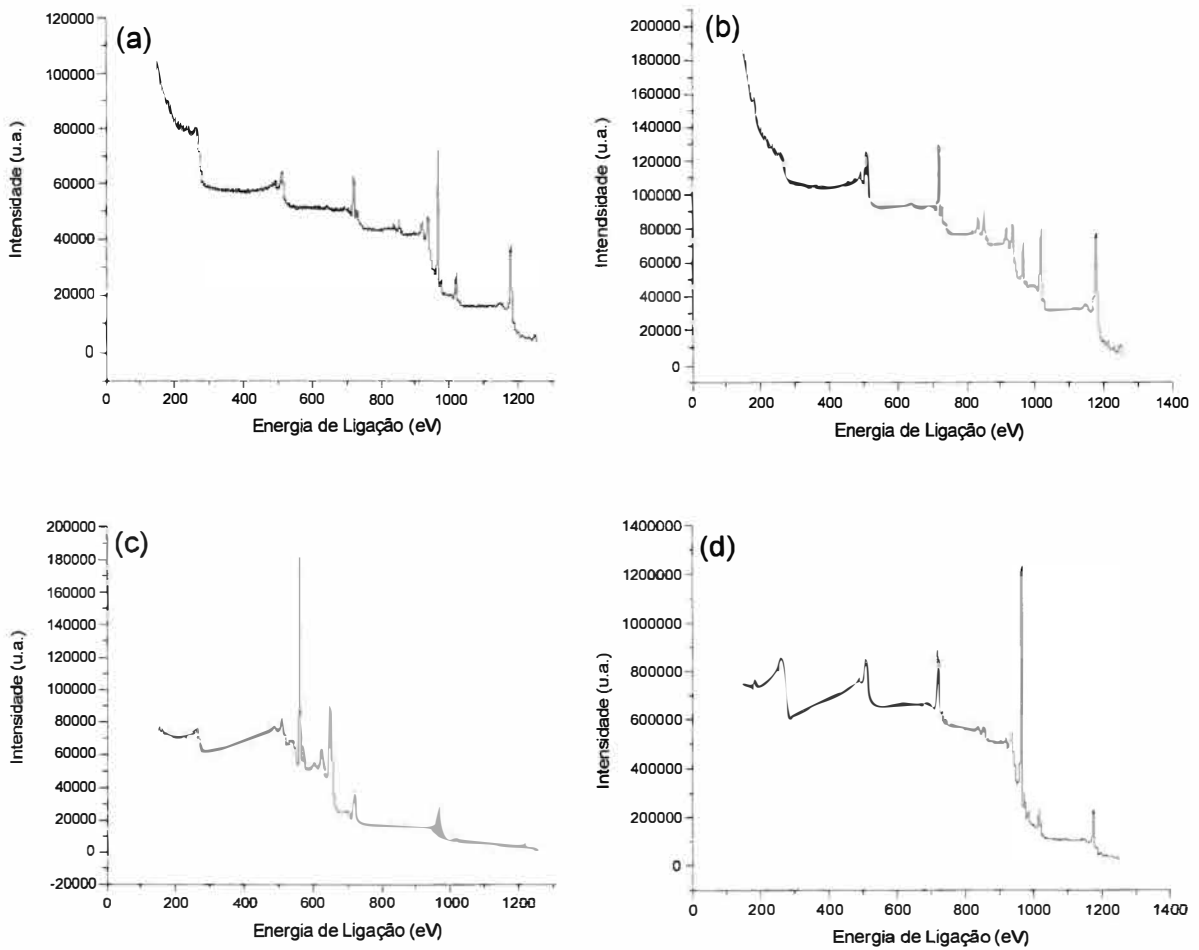
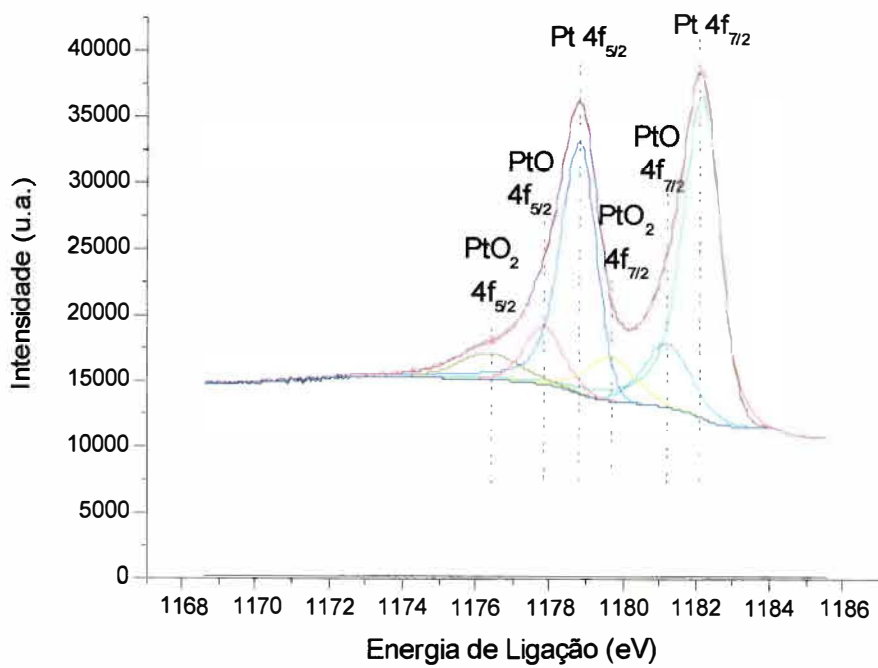
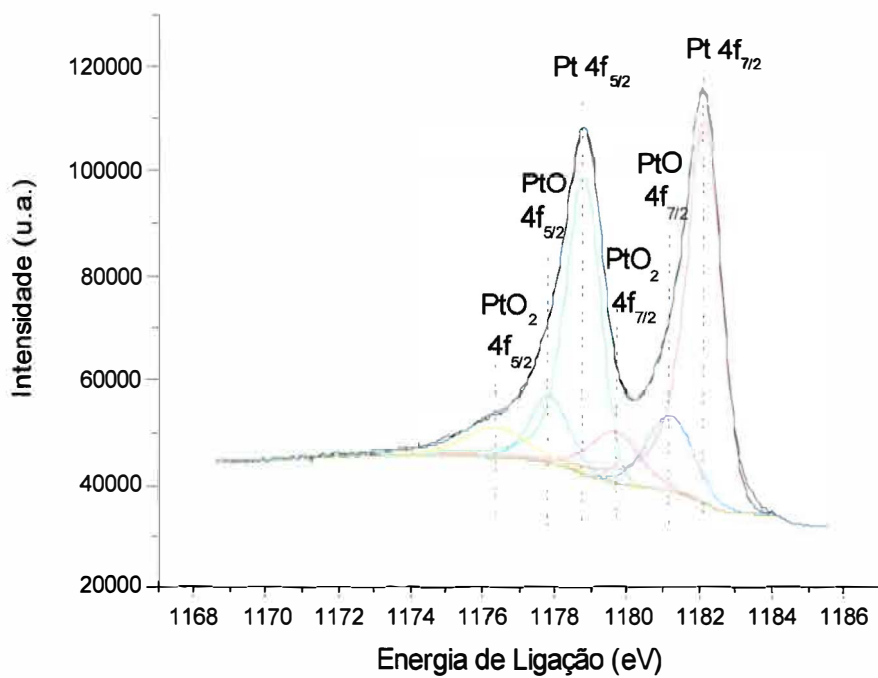


Figura 20: Espectros fotoeletrônicos dos eletrocatalisadores binários de platina e molibdênio (a) $Pt_{90}Mo_{10}$; (b) $Pt_{70}Mo_{30}$; (c) $Pt_{70}Mo_{30}$ – 14 dias com nafion[®] e (d) $Pt_{70}Mo_{30}$ – 14 dias sem nafion[®].

Como pode ser observado pelos espectros fotoeletrônicos todos os eletrocatalisadores apresentam sinais nas regiões de 200, 500, 700, 900, 1000 e 1200 eV aproximadamente. Os picos observados nas regiões de 200 e 1000 eV estão associados aos compostos contendo molibdênio; os picos na região de 500 eV estão associados aos compostos contendo flúor; em 700 eV estão relacionados aos compostos contendo oxigênio; em 900 eV aos compostos contendo carbono e os picos observados na região de 1200 eV estão relacionados aos compostos contendo platina. Para o eletrocatalisador envelhecido por 14 dias contendo nafion[®] se observam picos muito intensos na região de 500 eV que mostram que deve estar ocorrendo a degradação do nafion[®] e posterior formação do oxifluoreto de molibdênio.



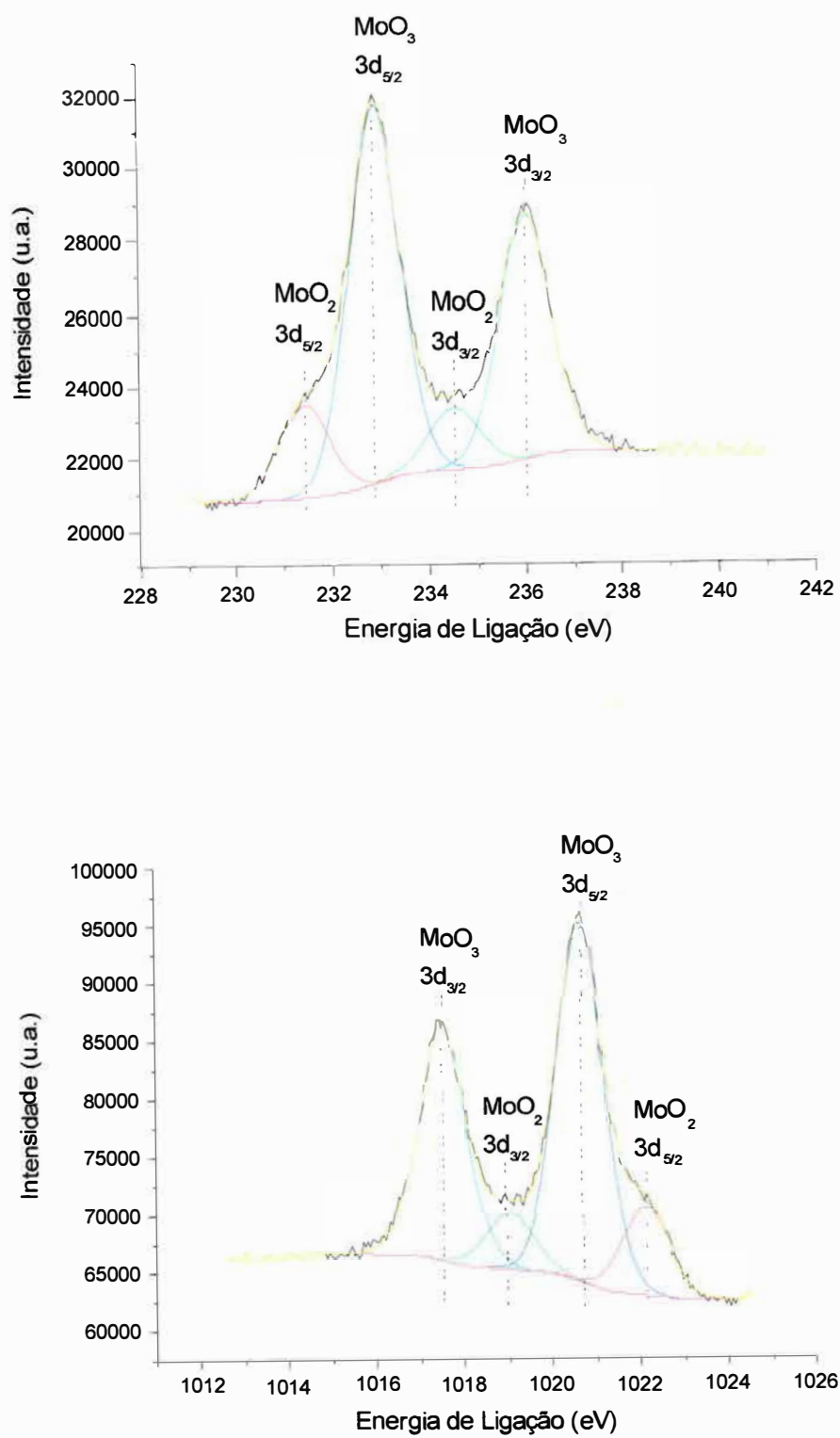
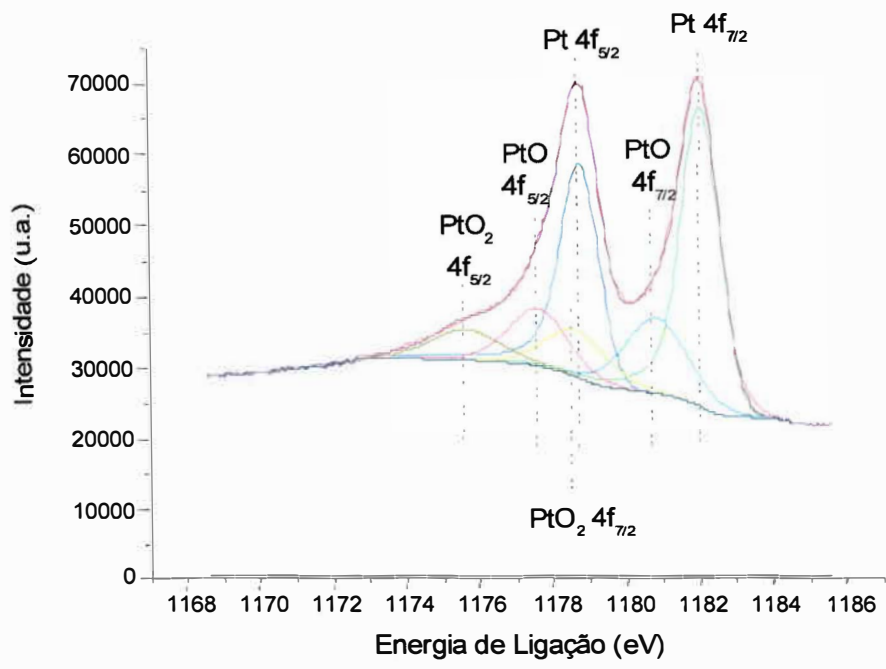
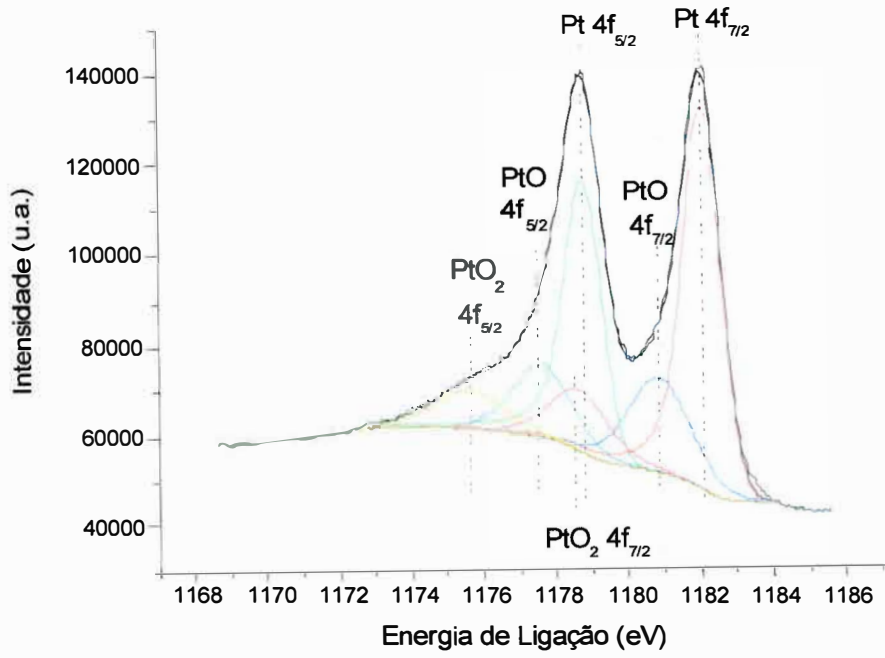


Figura 21: Espectros fotoeletrônicos do eletrocatalisador $\text{Pt}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}$.



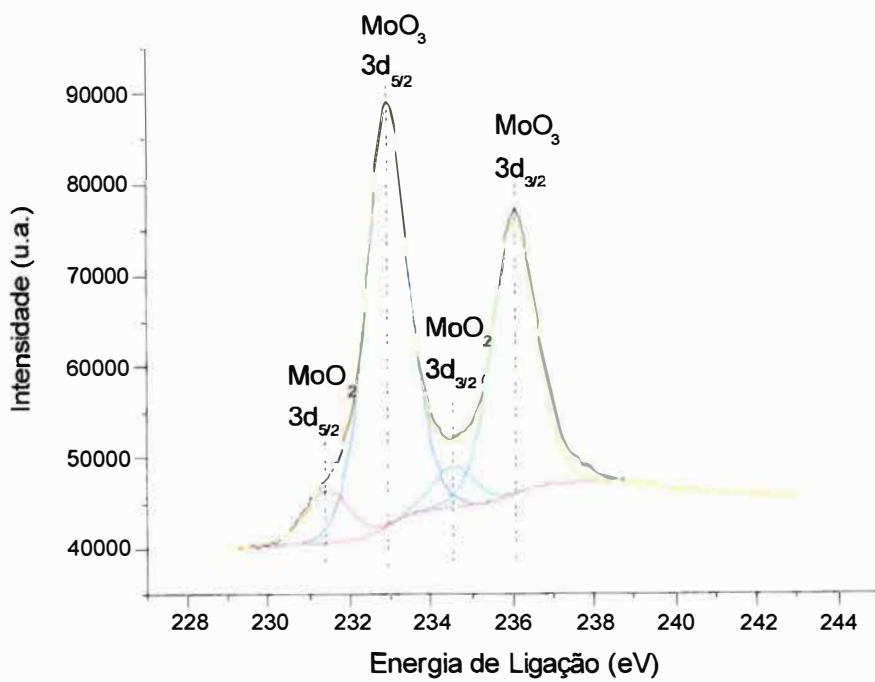
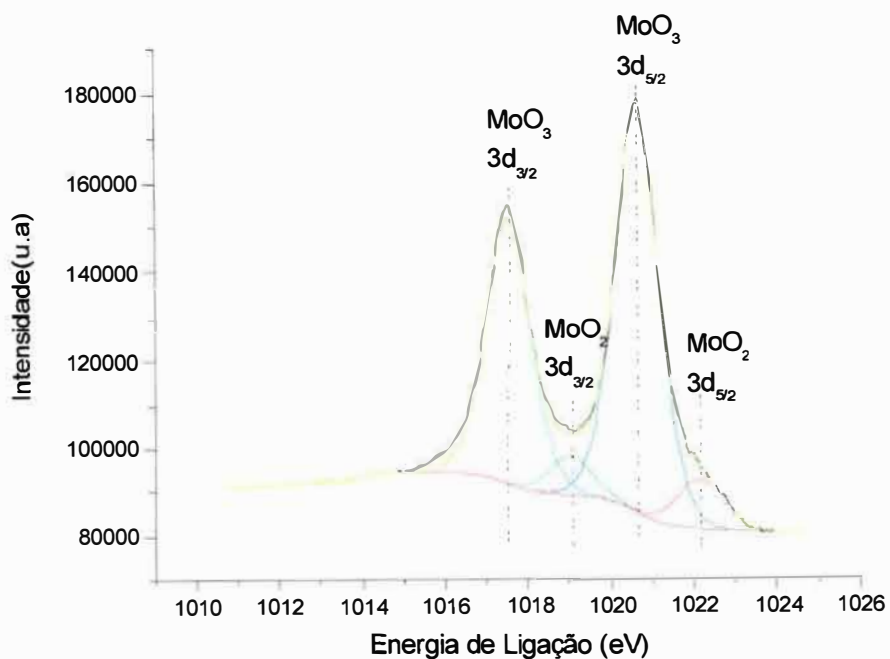
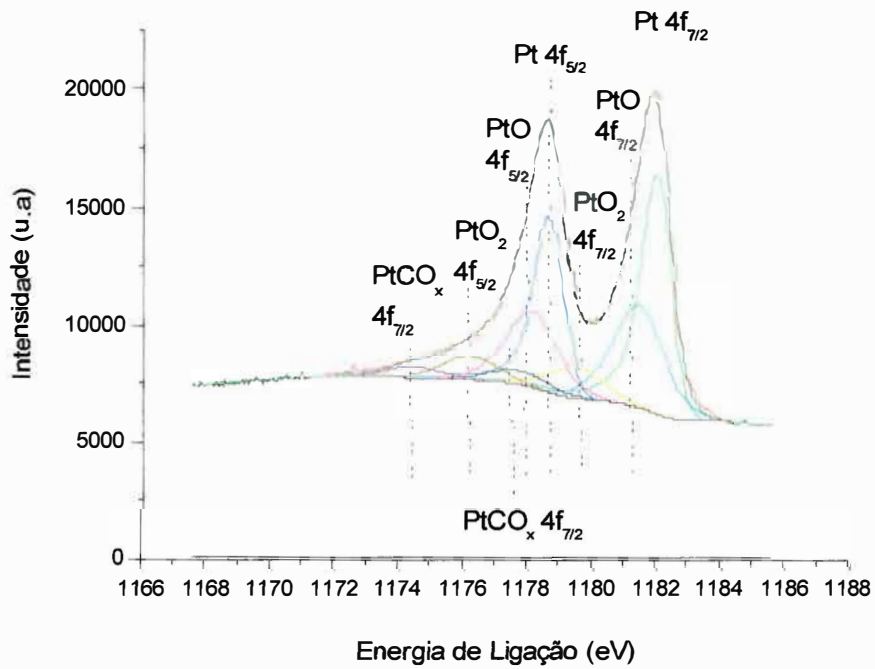
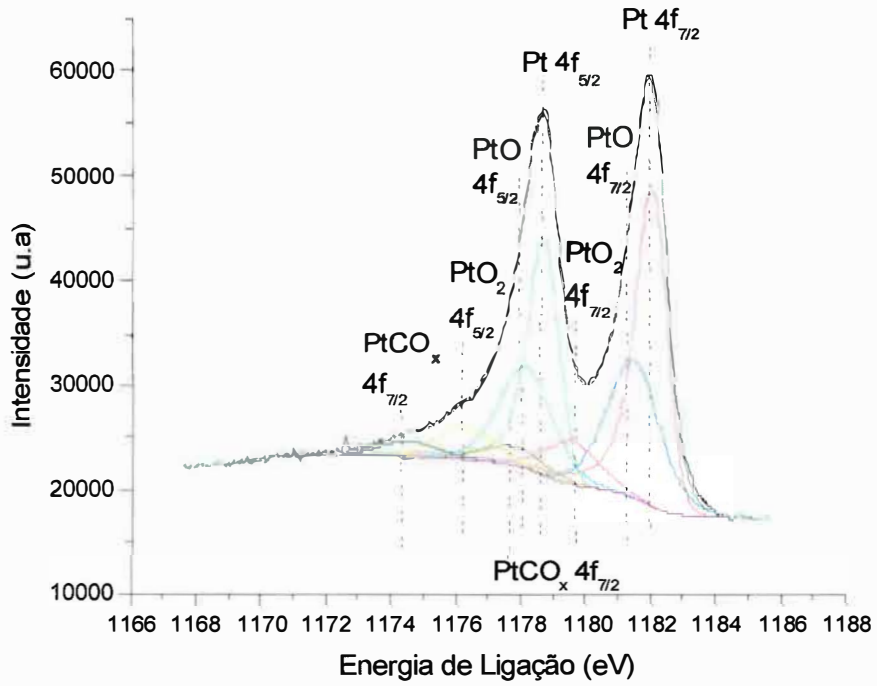


Figura 22: Espectros fotoeletrônicos do electrocatalisador Pt_{0.7}Mo_{0.3}.



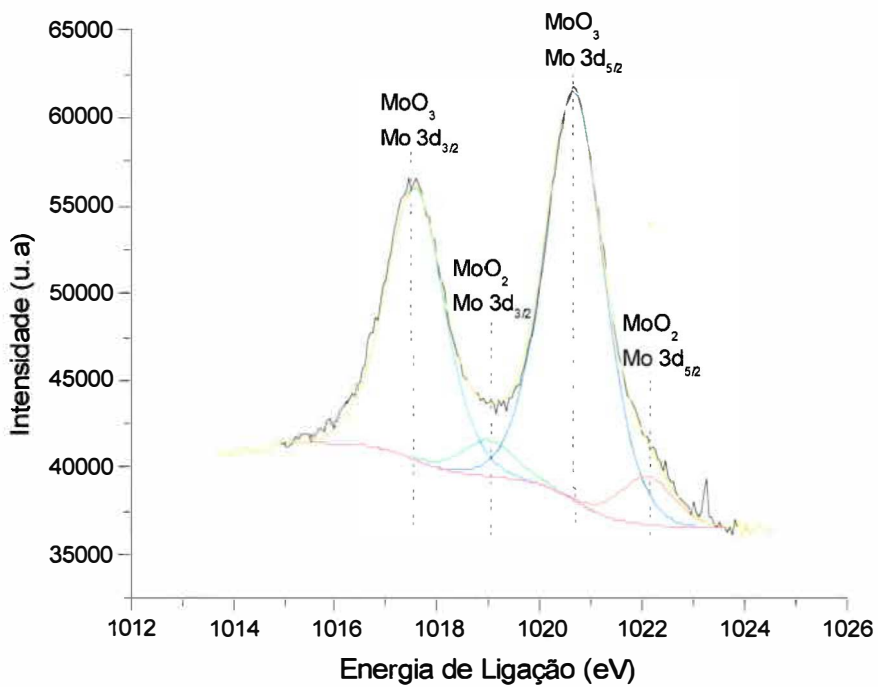
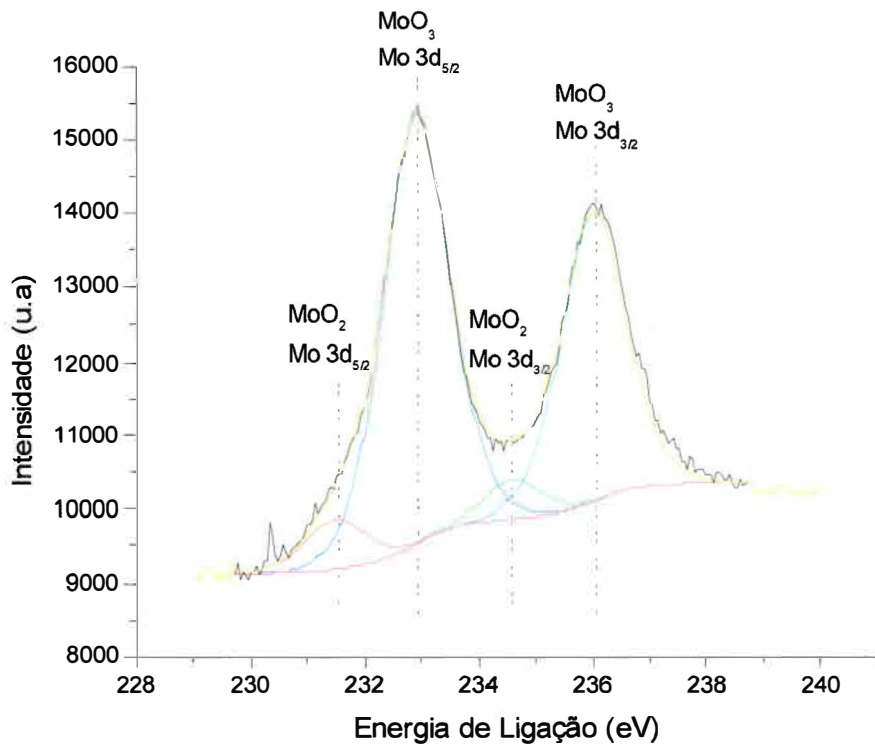
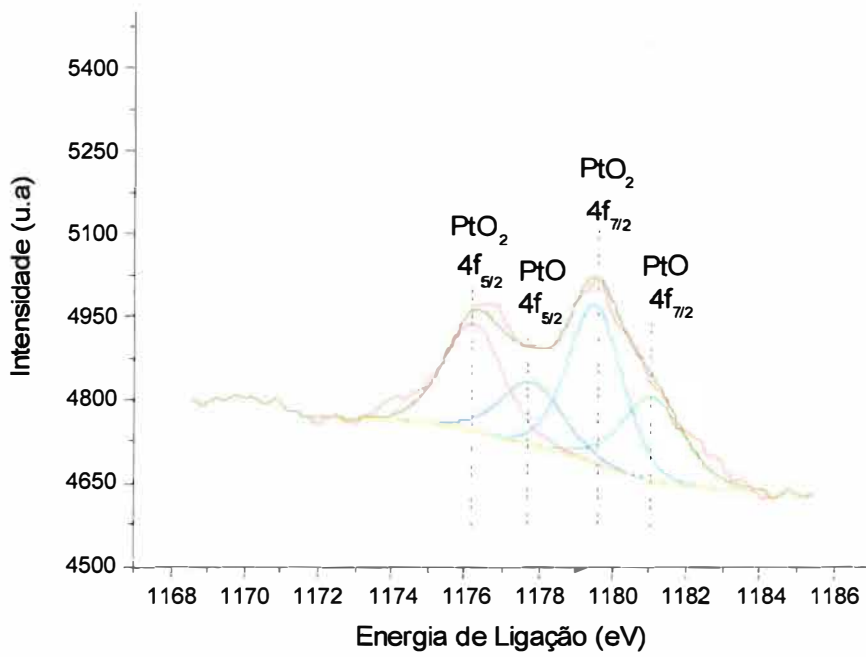
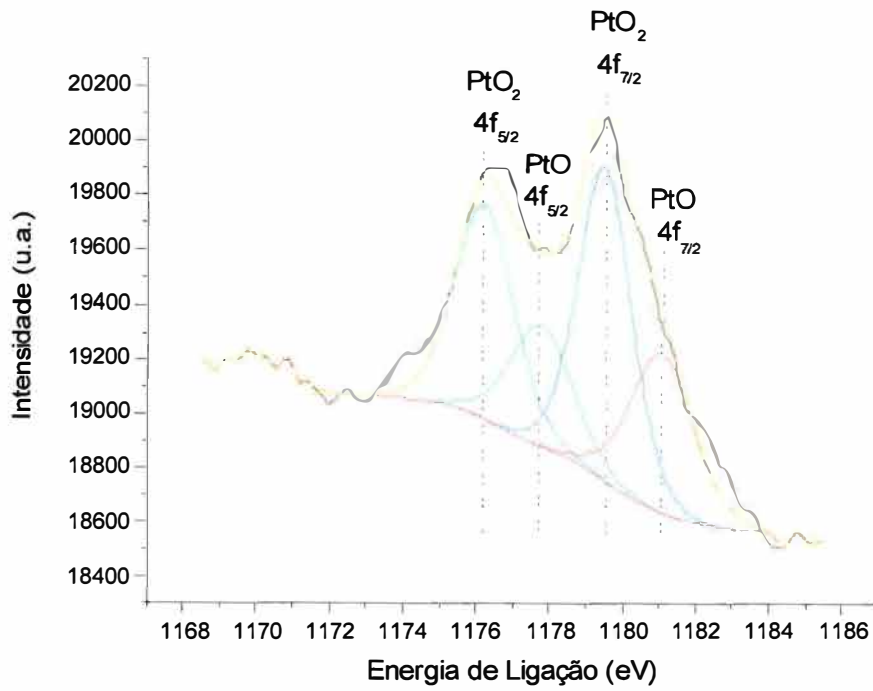


Figura 23: Espectros fotoeletrônicos do eletrocatalisador Pt_{0,7}Mo_{0,3} envelhecido 14 dias sem nafion®.



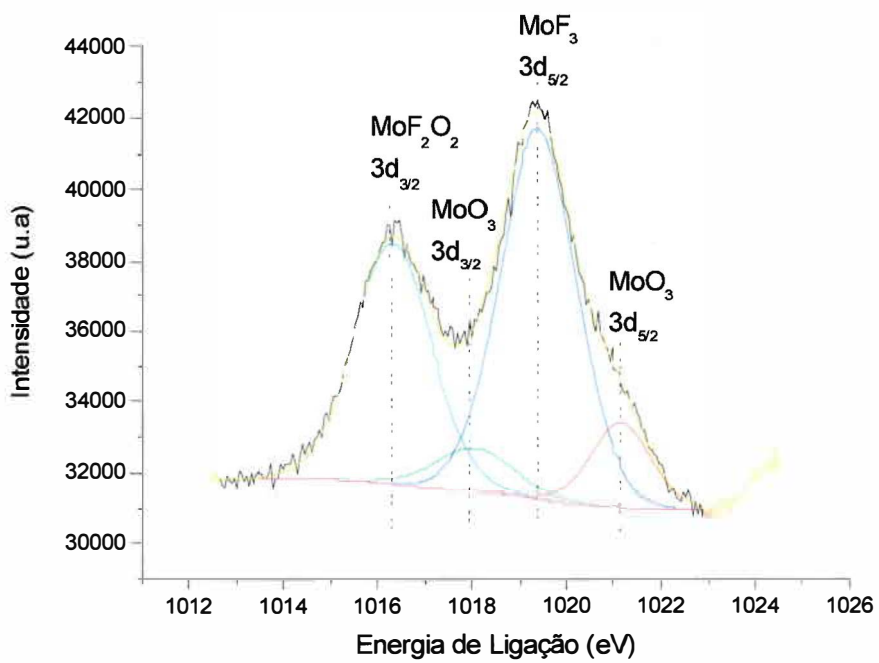
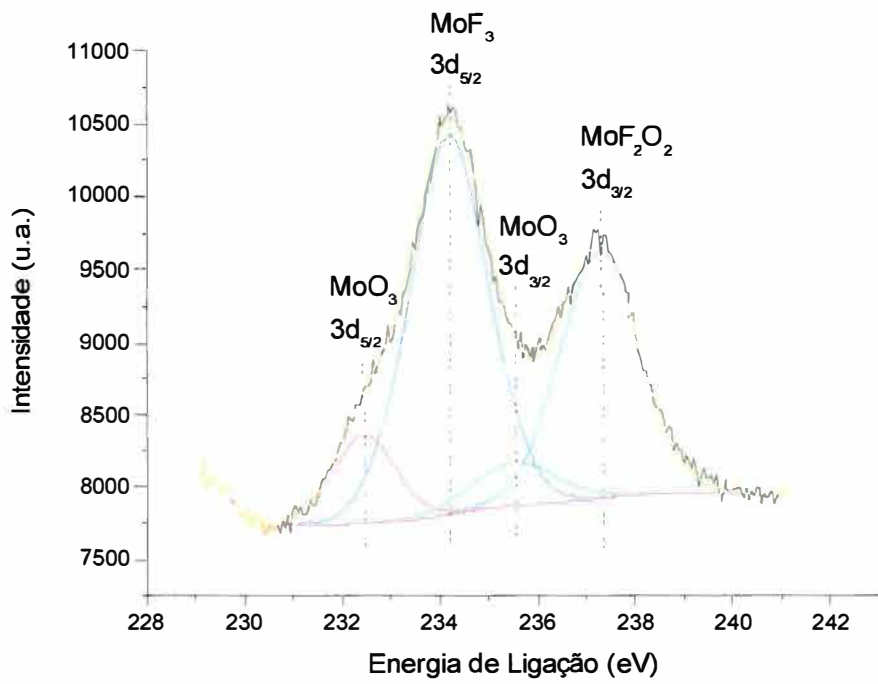


Figura 24: Espectros fotoeletrônicos do eletrocatalisador Pt_{0,7}Mo_{0,3} envelhecido 14 dias com nafion[®].

A deconvolução dos espectros fotoeletrônicos dos eletrocatalisadores binários de platina e molibdênio indica a presença da platina metálica e seus óxidos. Os intensos picos com energia de ligação em 1178 e 1182 eV são característicos dos níveis $4f_{5/2}$ e $4f_{7/2}$ da platina metálica; os picos com energia de ligação em 1177 e 1181 eV são característicos dos níveis $4f_{5/2}$ e $4f_{7/2}$ do óxido de platina (PtO) e os picos com energia de ligação em 1175,5 e 1178,5 eV são característicos dos níveis $4f_{5/2}$ e $4f_{7/2}$ do dióxido de platina (PtO₂).

Com relação ao molibdênio os espectros fotoeletrônicos mostram os característicos dupletos $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ causados pelo acoplamento spin-órbita. Neste caso, de acordo com a base de dados NIST-XPS, a maior contribuição no espectro é observada para o par com energia de ligação em 232,9 e 236,04 eV que é atribuído aos níveis $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ do óxido de molibdênio (VI) (MoO₃). O óxido de molibdênio (IV) (MoO₂) também é observado com suas contribuições aparecendo com energia de ligação em 231,5 e 234,6 eV referentes aos níveis $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ respectivamente.

A única modificação observada nos espectros fotoeletrônicos está relacionada ao eletrocatalisador Pt₇₀Mo₃₀ envelhecido por 14 dias na presença de nafion[®]. Nesse caso, também são observados os picos característicos da platina e seus óxidos, porém com relação ao molibdênio a maior contribuição observada é referente aos picos característicos de ligações molibdênio-flúor com energias de ligação em 234,2 e 237,3 eV que estão relacionadas aos níveis $3d_{5/2}$ do trifluoreto de molibdênio (MoF₃) e $3d_{3/2}$ do dióxido de molibdênio (MoO₂F₂).

As análises de XPS mostraram o molibdênio pode se apresentar nos estados de oxidação +6 e +4, o que está de acordo com o comportamento voltamétrico observado para os eletrodos binários e ternários contendo molibdênio. Porém, também era esperada a presença do molibdênio no estado de oxidação +5, já que se observou pela voltametria a presença de óxidos de molibdênio com valências mistas entre Mo⁵⁺ e Mo⁶⁺. Entretanto, alguns

autores^{109,110} que estudaram o comportamento dos óxidos de valências mistas de molibdênio afirmam que é muito difícil observar claramente a presença do molibdênio no estado de oxidação +5.

Cariati¹⁰⁹ e colaboradores estudaram diversos óxidos de molibdênio, incluindo $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$, Mo_5O_{14} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ e Mo_4O_{11} , e não conseguiram observar claramente nenhum sinal de Mo^{+5} e nenhuma correspondência de área entre Mo^{+5} e Mo^{+6} . Os autores afirmam que isso se deve em parte ao fato dos sítios de Mo^{+5} estarem altamente oxidados nas amostras na forma de pó e também porque não se leva em consideração o deslocamento químico causado por diferentes vizinhanças em cada sítio catiônico.

Shimoda¹¹⁰ et al. estudaram a deconvolução do espectro fotoeletrônico do Mo_4O_{11} e conseguiram observar as contribuições do Mo^{+5} e do Mo^{+6} . Entretanto, eles afirmam que o fato dos dois estados poderem ser distinguidos, em seu trabalho, se deve ao fato de o “tempo de salto” dos elétrons de condução ser mais longo que o tempo de ionização no XPS.

Outro trabalho que estudou os óxidos de valências mistas do molibdênio foi desenvolvido por Baoxing e Shaojun¹¹¹. Neste trabalho, os autores observaram a presença de molibdênio nos estados de oxidação +4, +5 e +6 e atribuíram ao Mo^{5+} os picos observados com energia de ligação em 234,8 eV e 231,7 eV sendo estes picos relativos aos níveis $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ respectivamente.

Como o molibdênio pode apresentar vários estados de oxidação, a atribuição dos picos observados na deconvolução dos espectros fotoeletrônicos é uma tarefa bastante complicada.

De acordo com a literatura^{49,68,112}, os valores de energia de ligação observados para o estado de oxidação +5 do molibdênio se encontram na região entre 231 e 235 eV. Assim sendo, os valores de energia de ligação observados no presente trabalho também podem ser atribuídos ao Mo^{+5} . Desse modo, não se pode descartar a presença do Mo^{+5} nos eletrocatalisadores estudados e os picos observados em 231,5 e 234,6 eV podem estar

relacionados tanto à espécies de Mo⁺⁴ quanto à espécies de Mo⁺⁵.

Através das intensidades do picos de platina e molibdênio é possível estabelecer uma correlação entre as composições atômicas dos óxidos metálicos presentes nos eletrocatalisadores. A tabela XI apresenta as composições encontradas para os eletrocatalisadores binários analisados.

Tabela XI: Composições atômica obtidas por XPS.

<i>Composições Atômicas (%)</i>							
Pt ₉₀ Mo ₁₀		Pt ₇₀ Mo ₃₀		Pt ₇₀ Mo ₃₀ 14 dias sem Nafion [®]		Pt ₇₀ Mo ₃₀ 14 dias com Nafion [®]	
Metal	(%)	Metal	(%)	Metal	(%)	Metal	(%)
Pt	63,7	Pt	45,9	Pt	63,6	Pt	8,3
Mo	36,3	Mo	54,1	Mo	36,4	Mo	91,7

As análises de XPS mostraram que a composição observada na superfície é muito diferente da composição esperada. Observa-se claramente para todos os eletrocatalisadores um enriquecimento na composição do molibdênio, sendo que o eletrocatalisador envelhecido por 14 dias na presença de nafion[®] apresenta a maior variação entre composição nominal e composição real.

O enriquecimento de molibdênio na composição dos eletrocatalisadores também foi observado por outros autores^{58,113} que estudaram catalisadores binários de PtMo. Gouérec¹¹³ e colaboradores observaram um ligeiro aumento na composição do molibdênio nos catalisadores preparados pelo processo Ballmilling utilizando Al e MgH₂ como agentes dispersantes para obtenção de pós com alta área superficial. Nesse caso os autores atribuíram o aumento na composição do molibdênio à presença de espécies oxidadas de molibdênio na superfície.

Lebedeva e Janssen⁵⁸ também observaram um enriquecimento de molibdênio pela análise de XPS em eletrocatalisadores preparados utilizando um método químico com

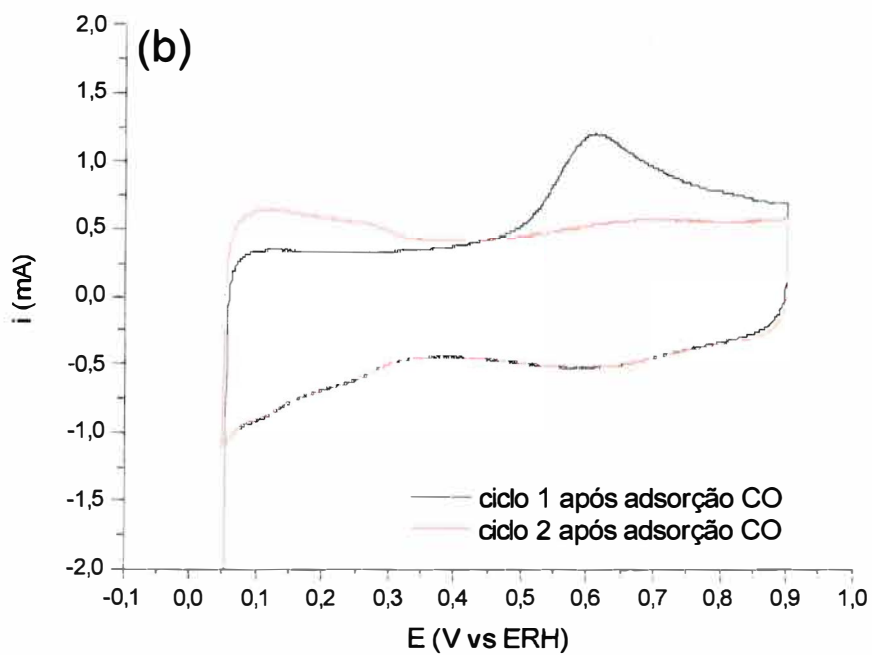
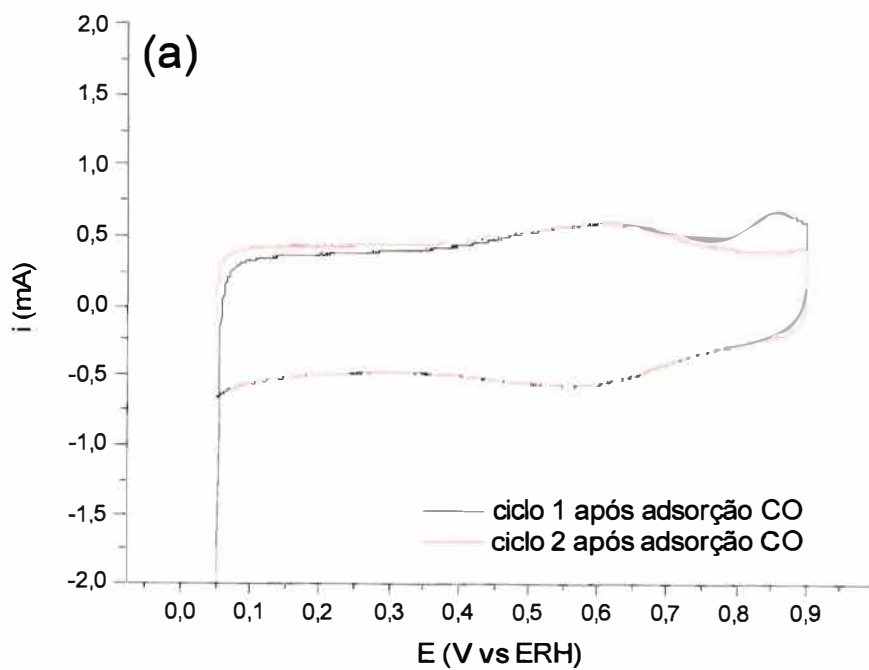
formaldeído como agente redutor. Eles observaram para os catalisadores de composição nominal $\text{Pt}_{0,6}\text{Mo}_{0,4}$ uma composição real de $\text{Pt}_{0,14}\text{Mo}_{0,86}$ e atribuíram esse desvio na composição à problemas cinéticos com relação a redução da platina e a precipitação do $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que seriam inerentes ao método de preparação que foi utilizado.

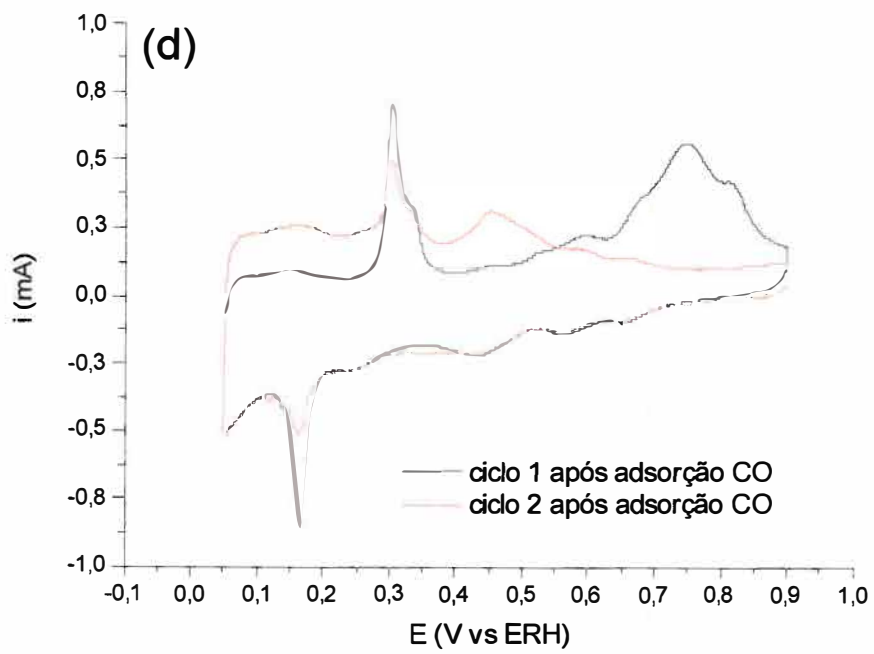
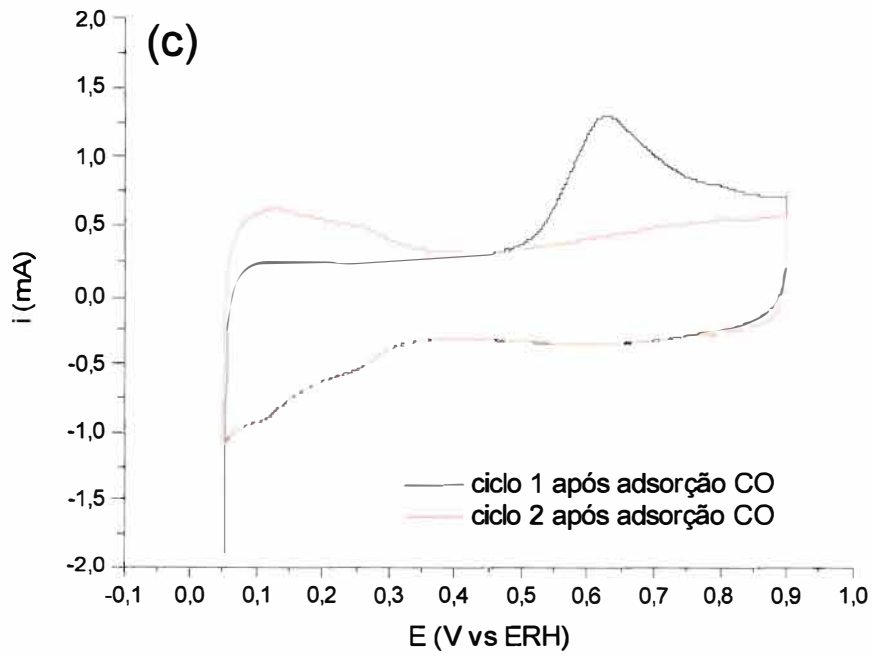
4.2 – Estudos de Adsorção e Oxidação de CO

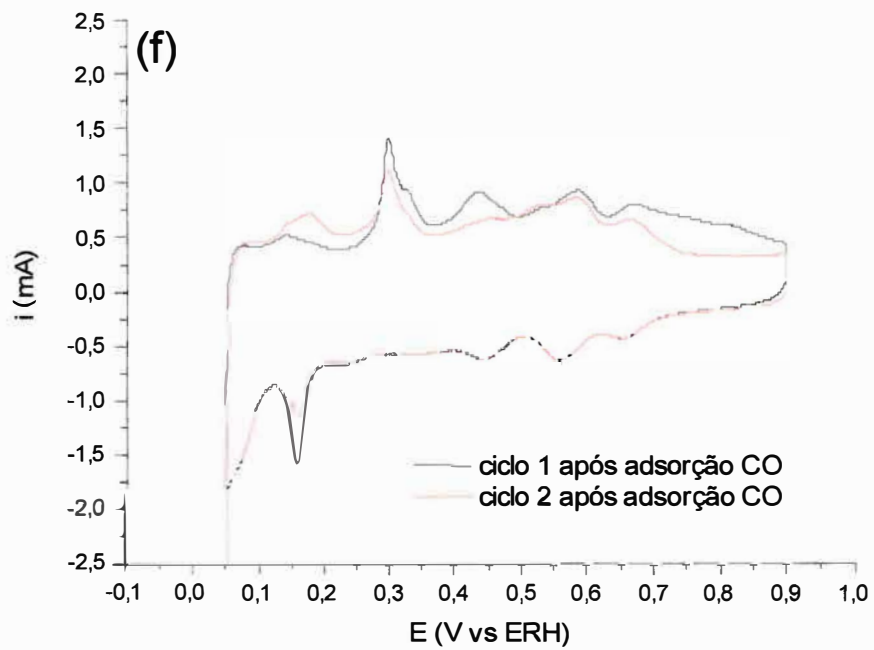
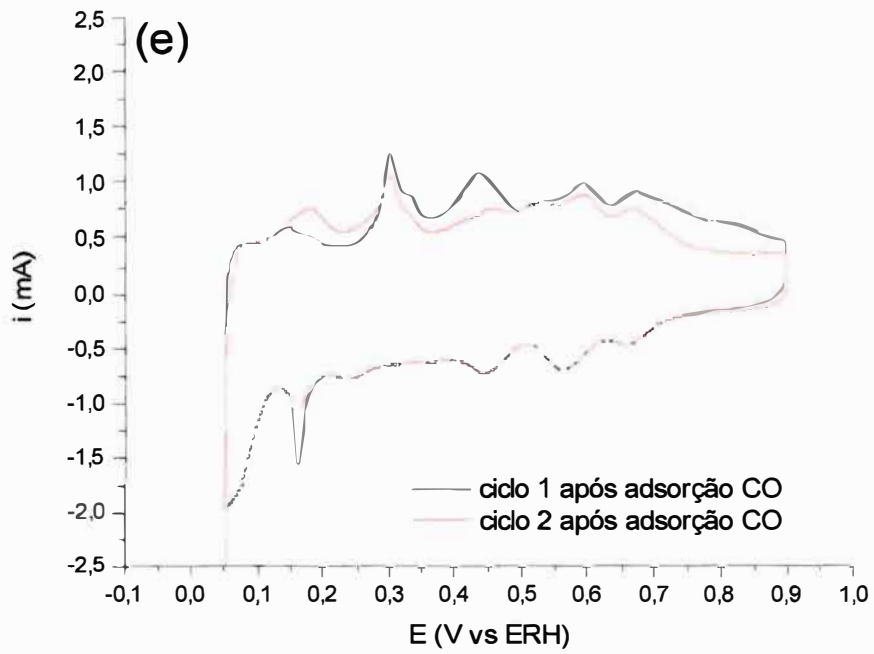
A eletrooxidação do CO adsorvido sobre os eletrocatalisadores fornece informação sobre a facilidade do material em oxidar CO e a extensão deste processo dá informações sobre a área eletroquimicamente ativa acessível aos reagentes, a atividade catalítica intrínseca e, em alguns casos, sobre a composição catalítica superficial⁴⁵.

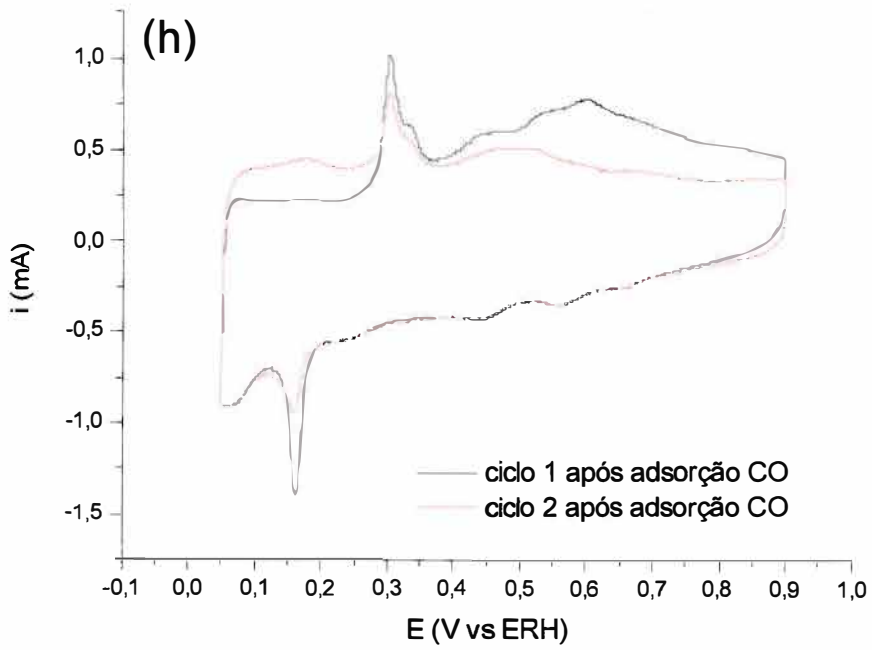
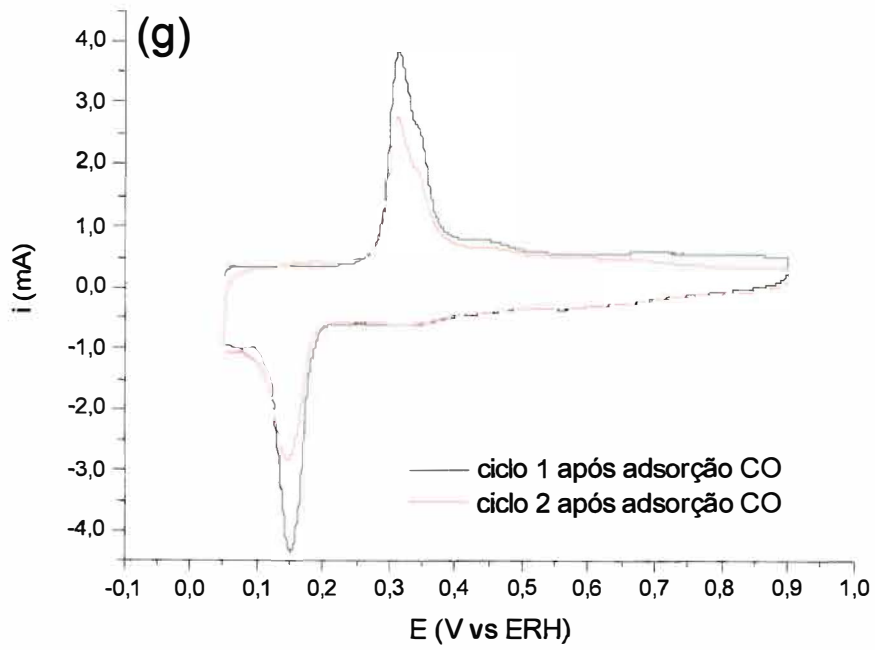
Visando a normalização dos resultados de cronoamperometria na presença de metanol, através da avaliação da área eletroquimicamente ativa e com intuito de avaliar a oxidação do monóxido de carbono sobre os eletrodos de trabalho foram realizados estudos de adsorção de CO.

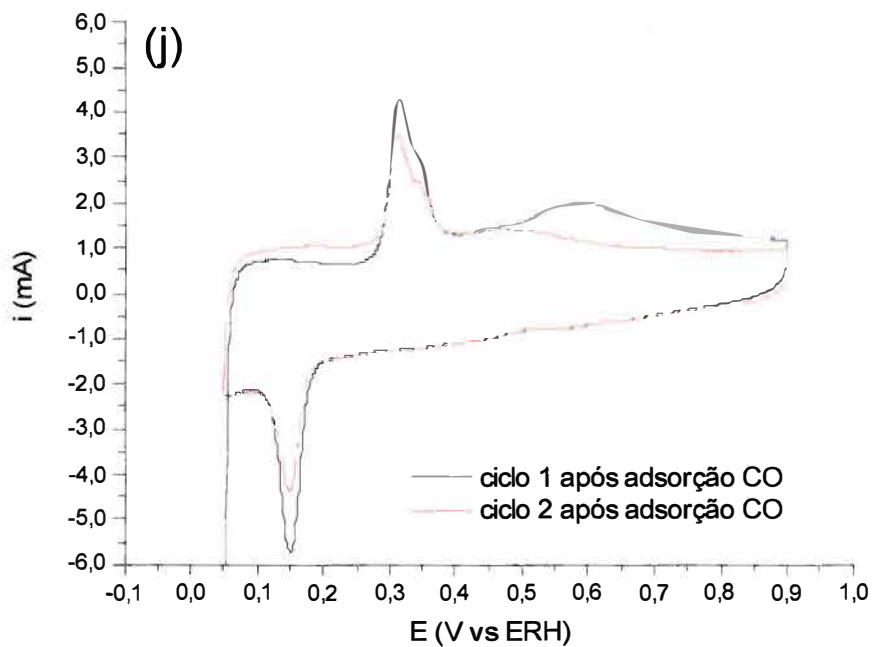
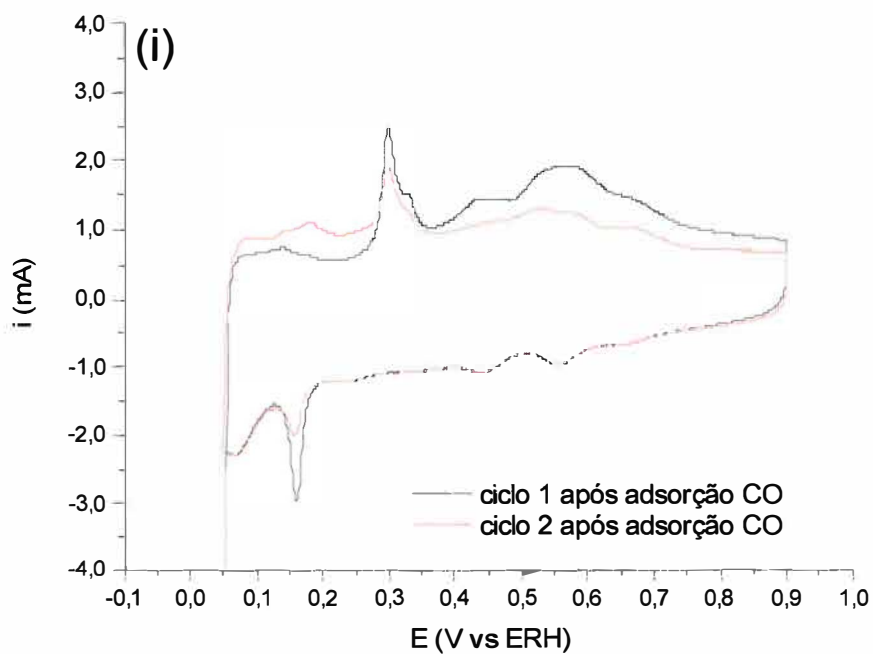
Para tanto, após a adsorção do CO a potencial controlado os eletrodos foram submetidos à voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, entre 0,05 e 0,9 V com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . As respostas voltamétricas obtidas para os eletrodos preparados com as suspensões envelhecidas por 0, 7 e 14 dias são apresentadas nas Figuras 25, 26 e 27 respectivamente.











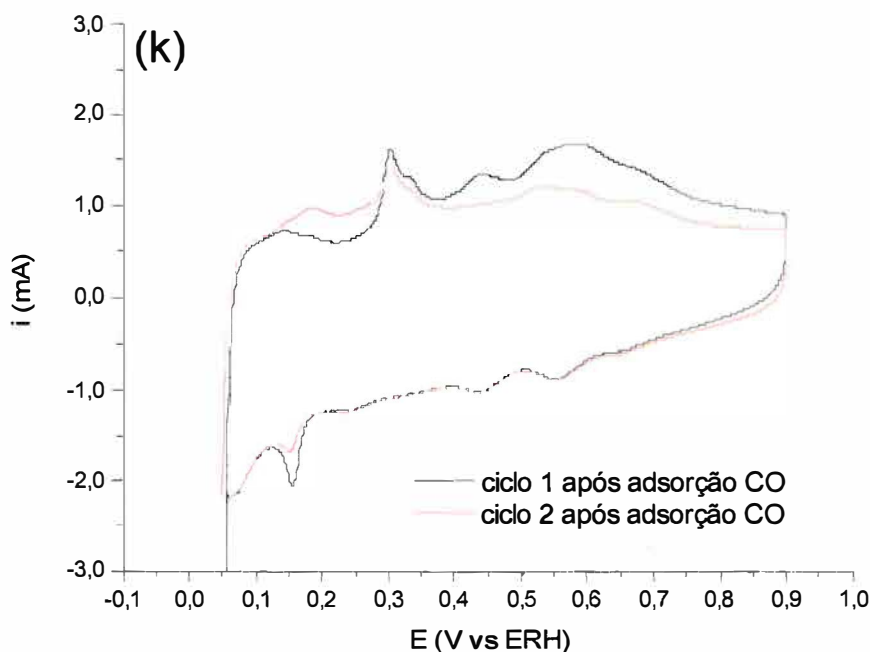
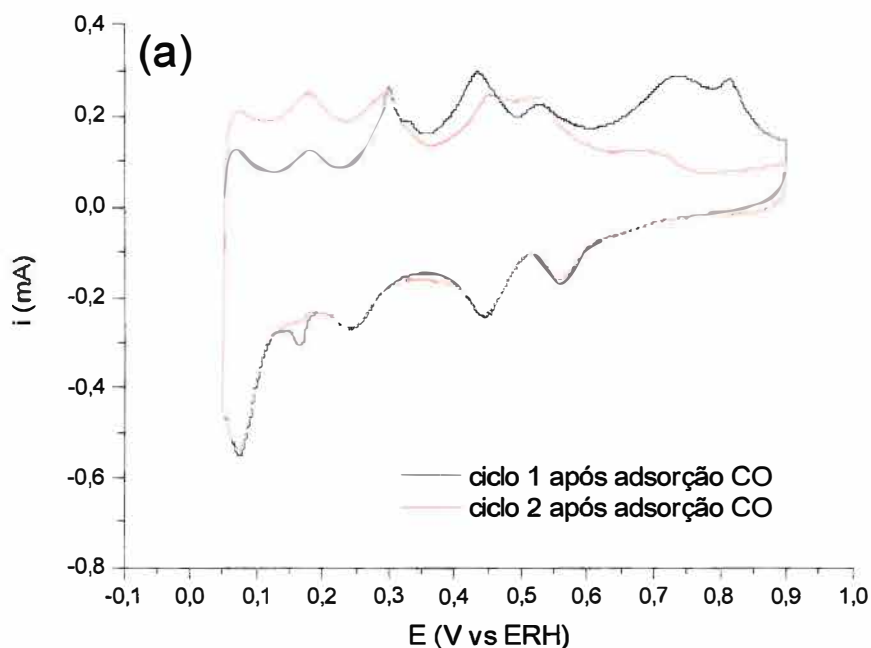


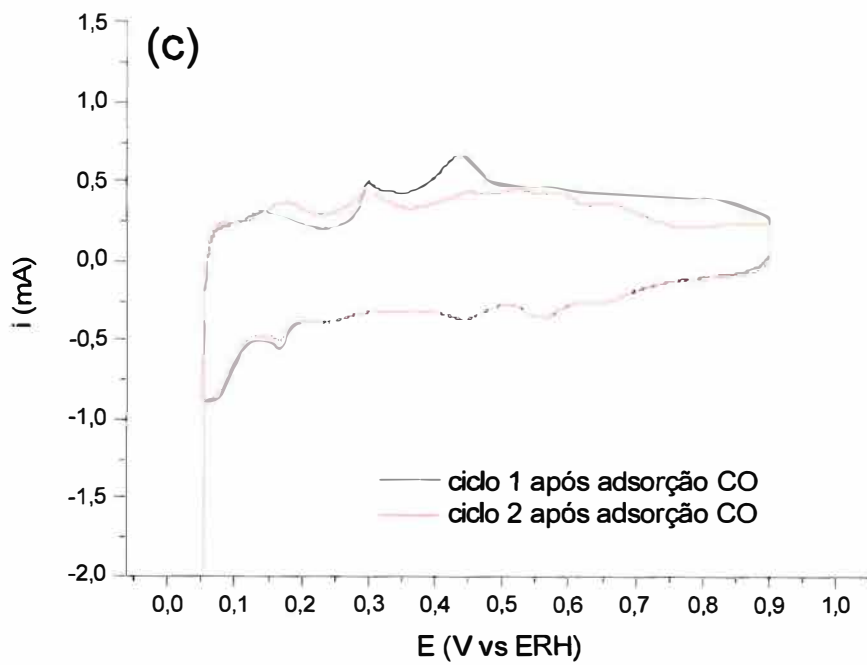
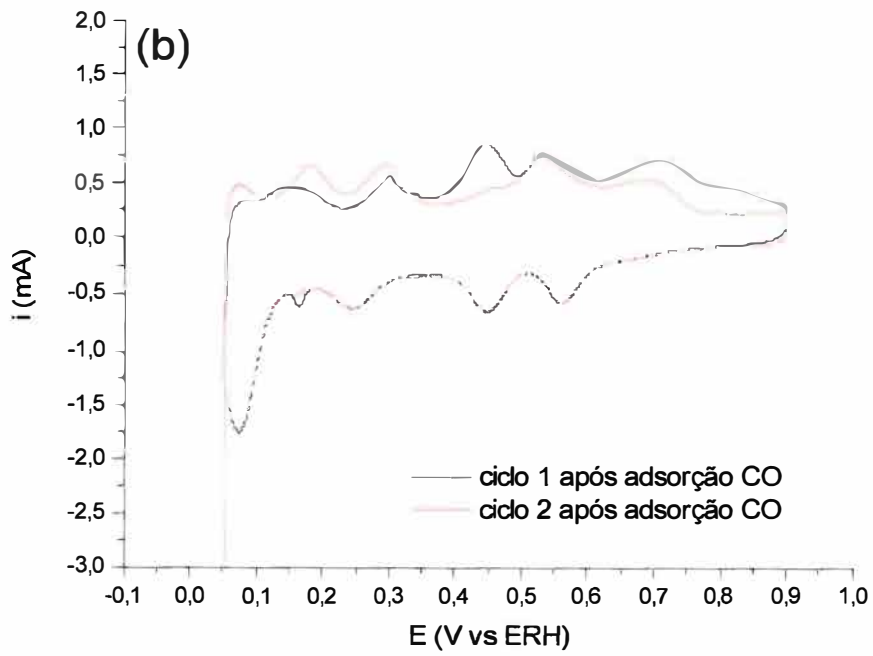
Figura 25: Voltamogramas cíclicos obtidos após adsorção de CO registrados em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à 50 mV s^{-1} entre $0,05$ e $0,9 \text{ V}$ (a)Pt/C; (b)Pt_{0,6}Ru_{0,4}/C; (c)Pt_{0,5}Ru_{0,5}/C; (d)Pt_{0,9}Mo_{0,1}/C; (e)Pt_{0,7}Mo_{0,3}/C; (f)Pt_{0,6}Mo_{0,4}/C; (g)Pt_{0,5}Mo_{0,5}/C; (h)Pt_{0,7}Ru_{0,15}Mo_{0,15}/C; (i)Pt_{0,6}Ru_{0,2}Mo_{0,2}/C; (j)Pt_{0,5}Ru_{0,25}Mo_{0,25}/C; (k)Pt_{0,4}Ru_{0,3}Mo_{0,3}/C.

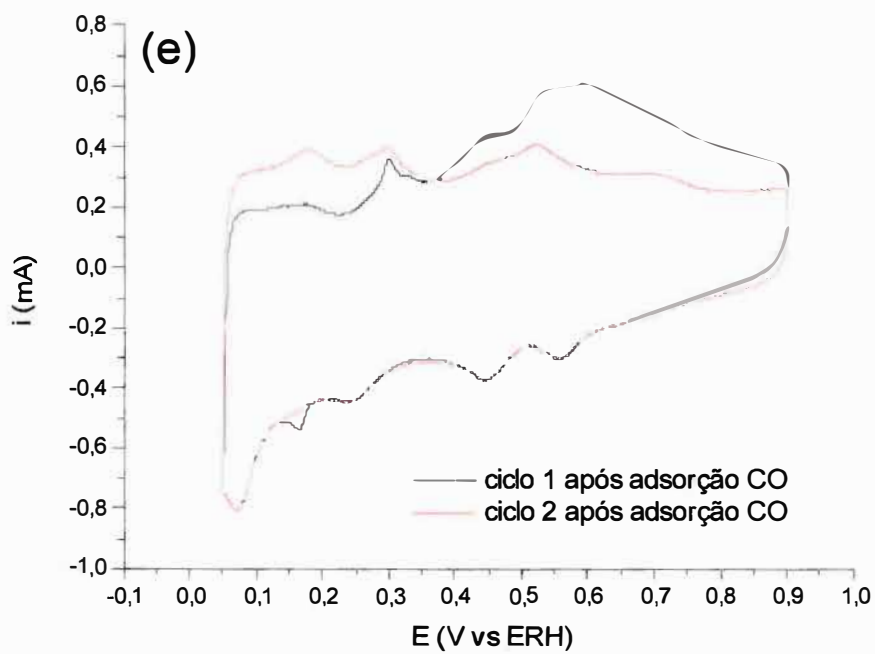
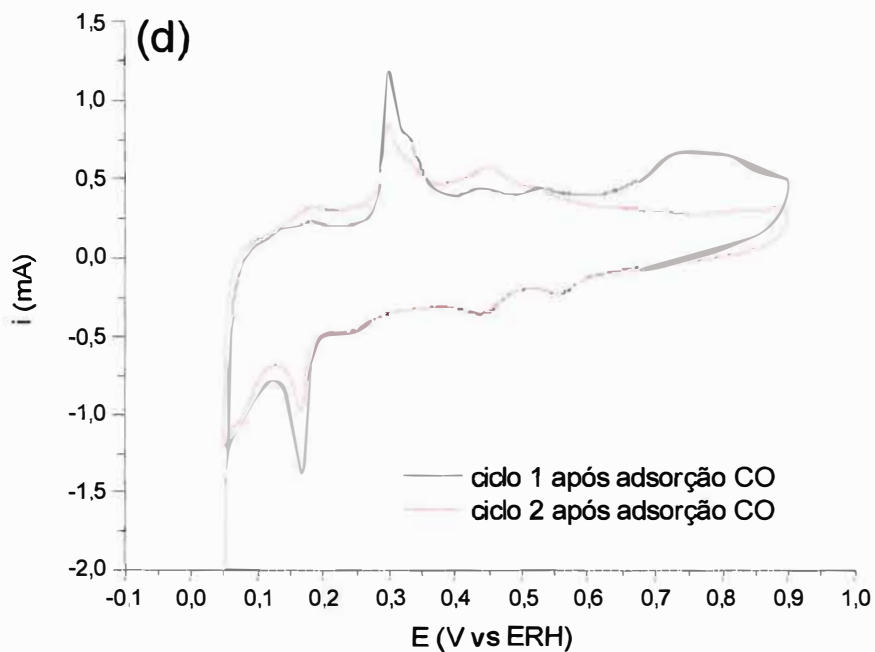
Analisando os voltamogramas apresentados na Figura 25, pode-se observar que na presença de CO adsorvido, tanto a Platina, quanto o Rutênio e o Molibdênio são ativos para a oxidação do CO. Na figura 25 (a) se observa a oxidação do CO começando em aproximadamente $0,77 \text{ V}$ para o eletrodo de Pt/C. Observando os voltamogramas registrados para os eletrodos de PtRu, PtMo e PtRuMo (Figura 25 (b)-(k)) é evidente o deslocamento do potencial de oxidação do CO para valores menores. Para os eletrodos Pt_{0,6}Ru_{0,4} e Pt_{0,5}Ru_{0,5} se observa o início da oxidação em aproximadamente $0,46 \text{ V}$. Para os eletrodos binários contendo molibdênio o potencial inicial da oxidação varia dependendo da composição do eletrodo, sendo que se observa o início da oxidação do CO para os eletrodos Pt_{0,9}Mo_{0,1} e Pt_{0,5}Mo_{0,5} em aproximadamente $0,55 \text{ V}$; para os eletrodos Pt_{0,7}Mo_{0,3} e Pt_{0,6}Mo_{0,4} em aproximadamente em $0,36 \text{ V}$. Já para os eletrodos ternários tem-se o início da oxidação do CO ocorrendo em aproximadamente $0,34 \text{ V}$ para as composições Pt_{0,7}Ru_{0,15}Mo_{0,15}, Pt_{0,6}Ru_{0,2}Mo_{0,2}

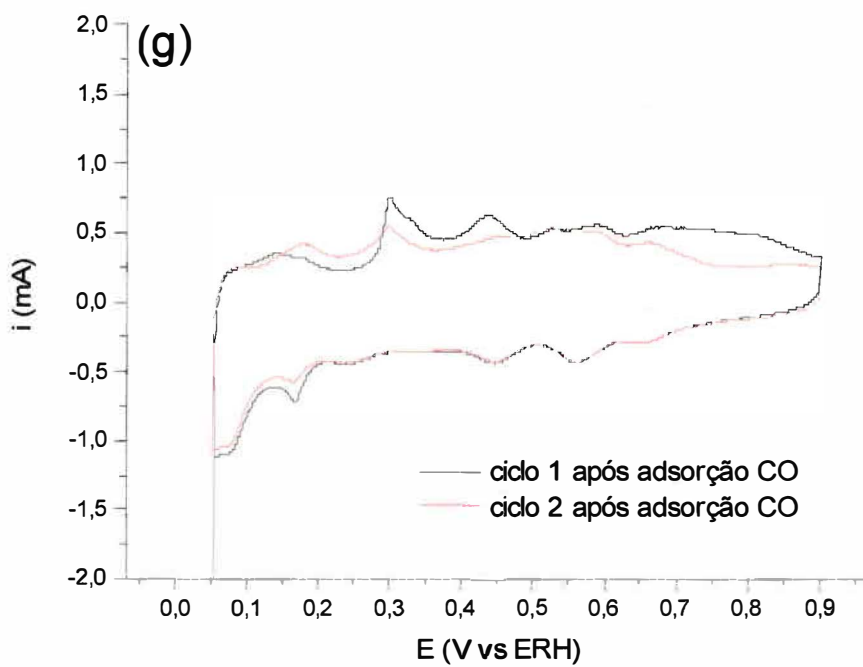
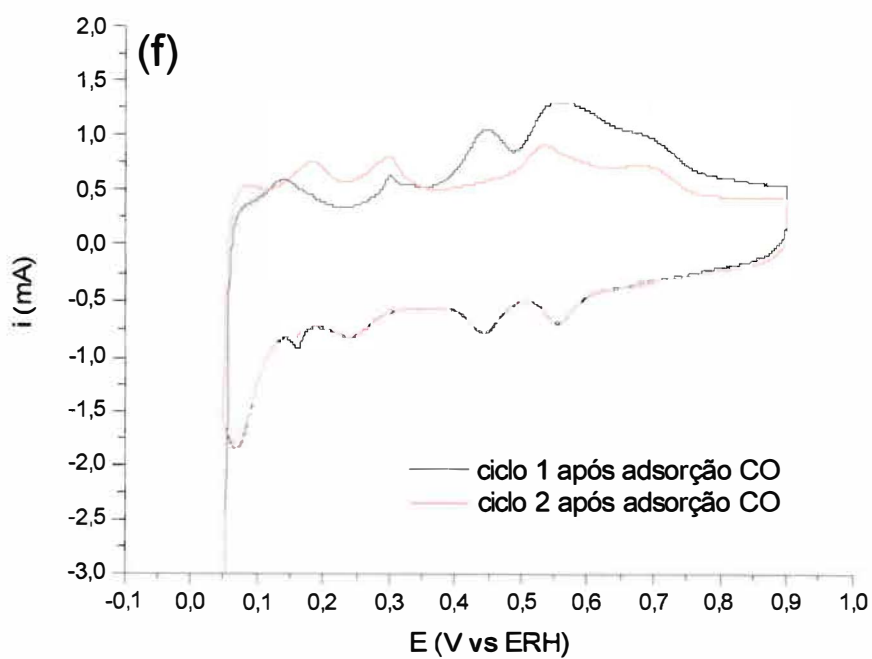
e $\text{Pt}_{0,4}\text{Ru}_{0,3}\text{Mo}_{0,3}$ e em aproximadamente 0,47 V para o eletrodo $\text{Pt}_{0,5}\text{Ru}_{0,25}\text{Mo}_{0,25}$. Além disso, para a maior parte dos eletrodos binários contendo molibdênio e dos eletrodos ternários são observados dois picos de oxidação de CO o que mostra que existem dois sítios diferentes promovendo a oxidação do monóxido de carbono. Também se observa a supressão característica dos picos de Pt na presença do CO o que mostra o bloqueio dos sítios superficiais o que impede a adsorção de hidrogênio sobre a Pt.

Com o envelhecimento da suspensão utilizada na preparação dos eletrodos se observa uma diminuição dos picos relacionados aos óxidos de Mo em 0,32 e 0,16 V e se nota o mesmo comportamento para todos os eletrodos contendo molibdênio, onde se observa dois picos de oxidação do CO, um em aproximadamente 0,44 V e outro entre 0,55 e 0,75 V.









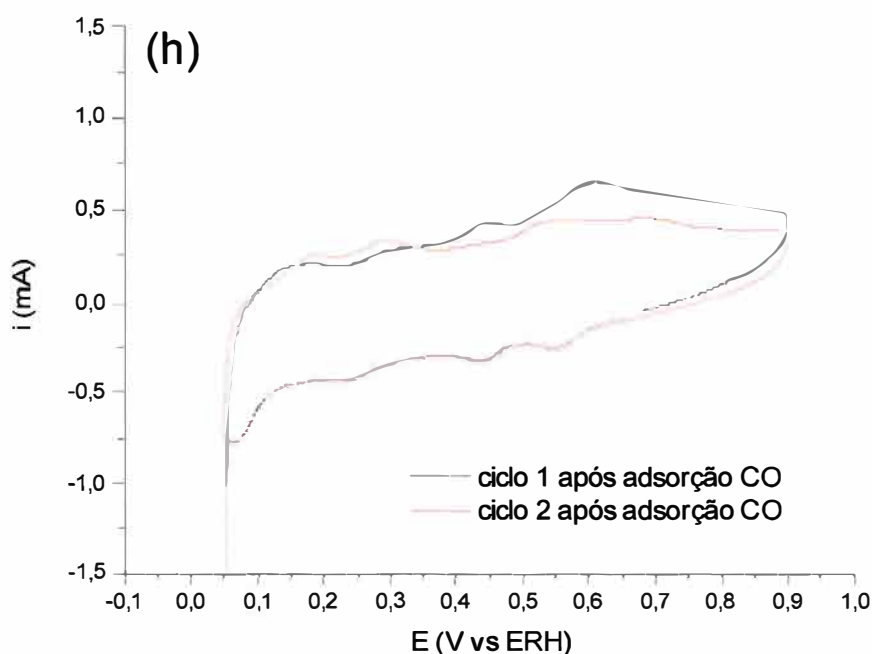
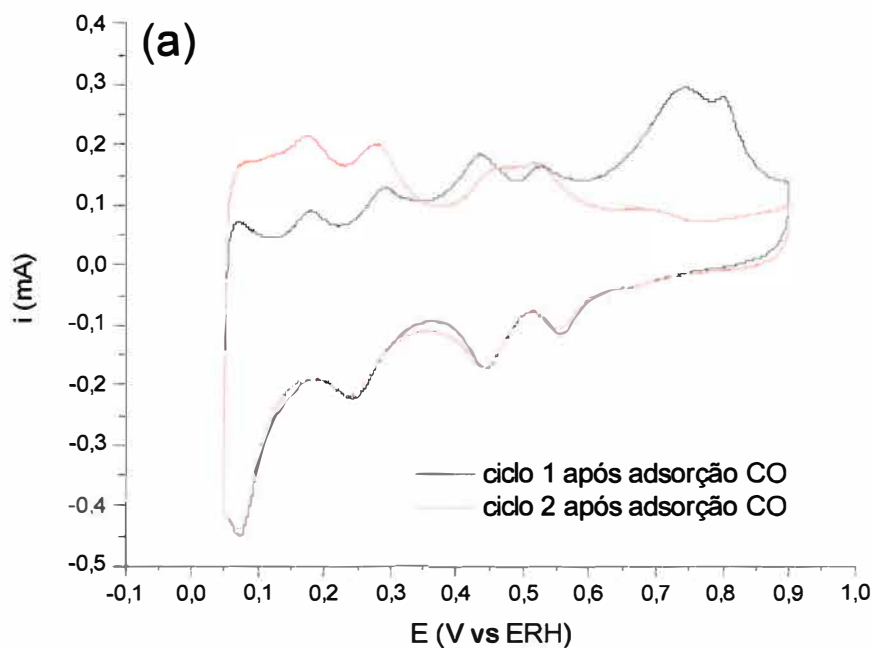
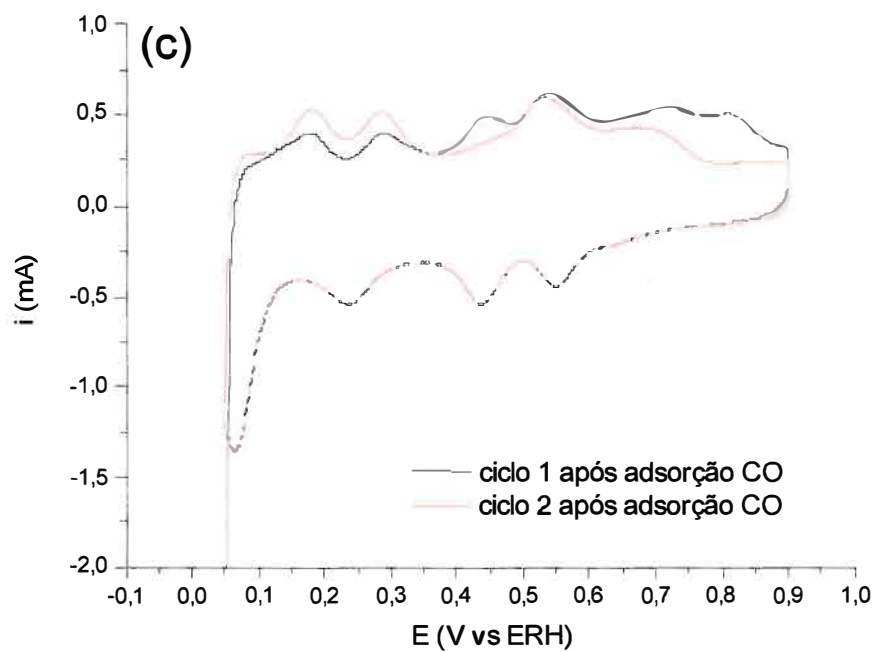
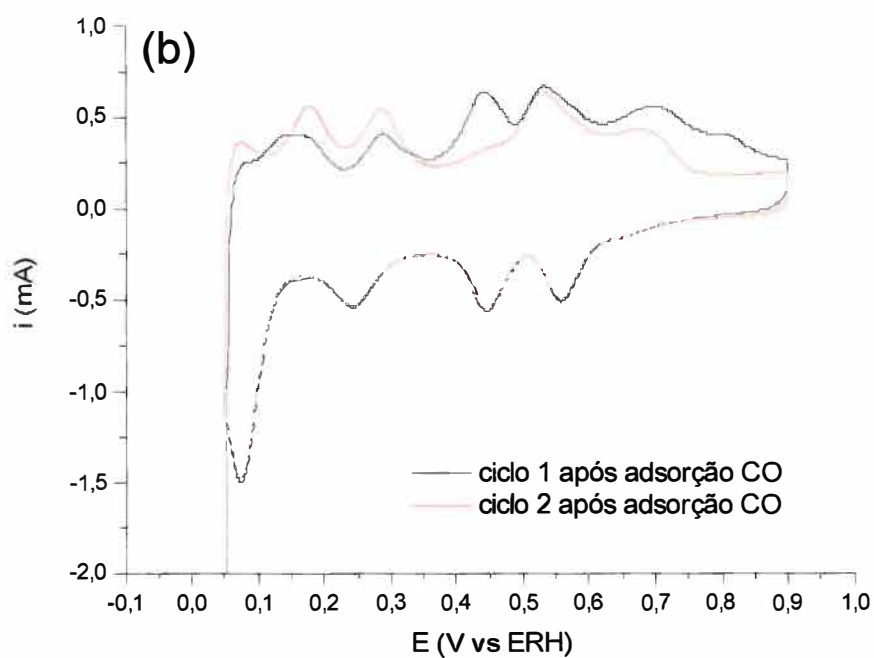
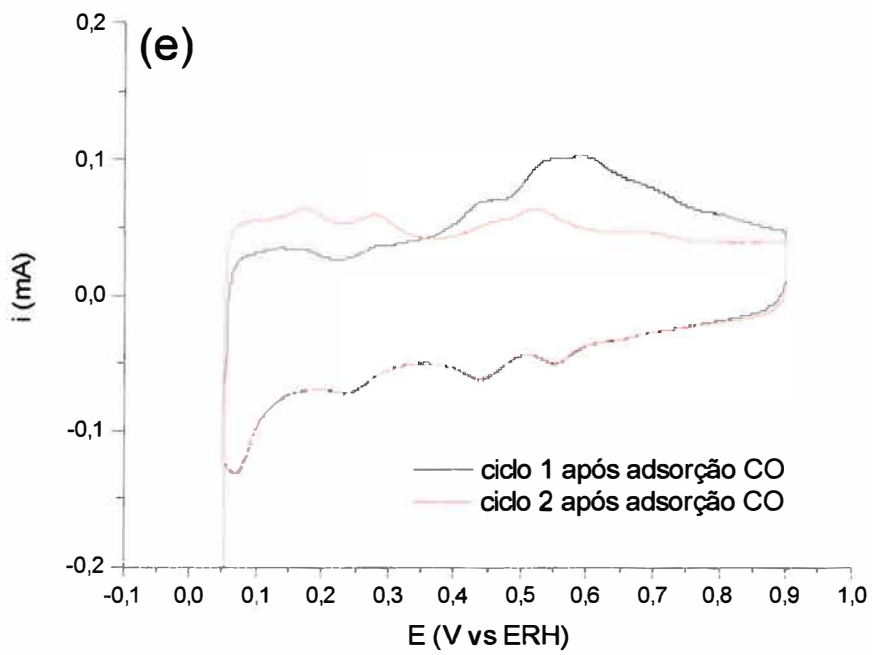
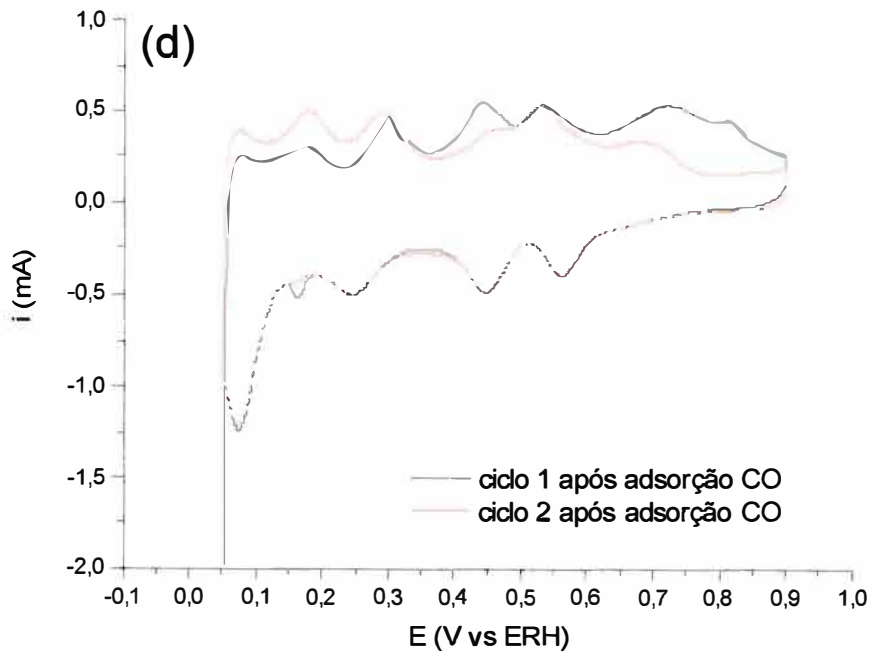
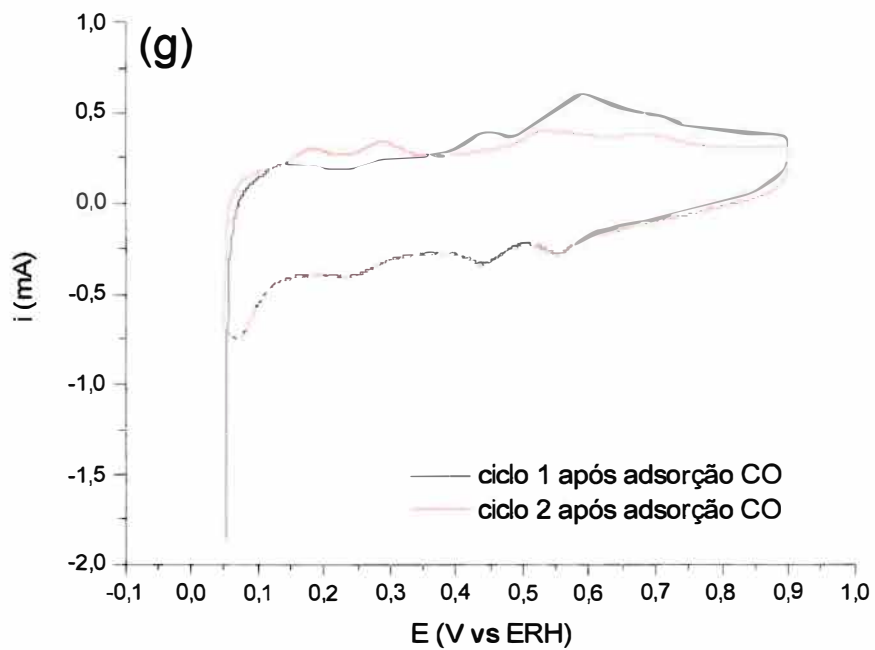
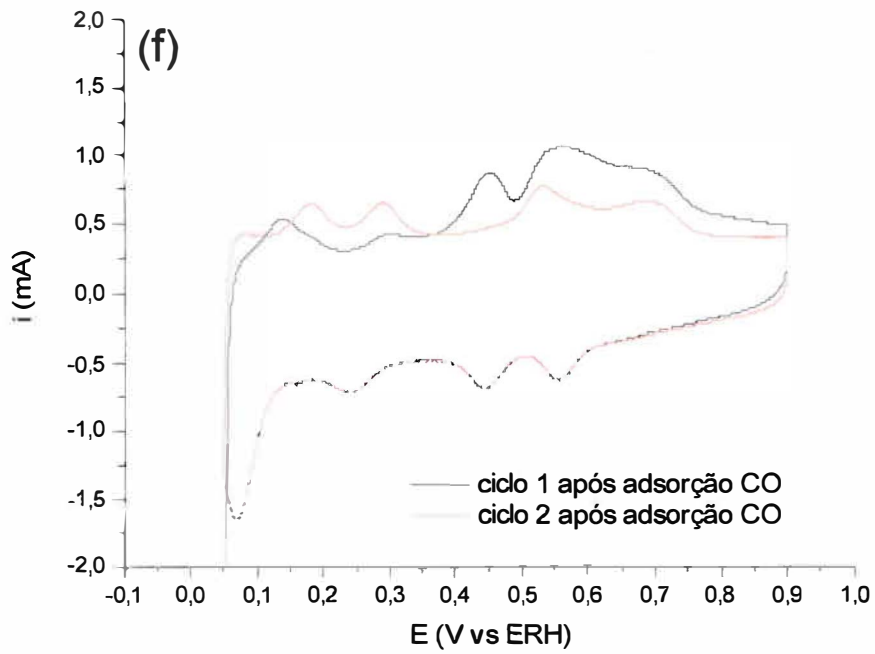


Figura 26: Voltamogramas cíclicos obtidos após adsorção de CO para os eletrodos envelhecidos por 7 dias
(a)Pt_{0,9}Mo_{0,1}/C; (b)Pt_{0,7}Mo_{0,3}/C; (c)Pt_{0,6}Mo_{0,4}/C; (d)Pt_{0,5}Mo_{0,5}/C; (e)Pt_{0,7}Ru_{0,15}Mo_{0,15}/C; (f)Pt_{0,6}Ru_{0,2}Mo_{0,2}/C;
(g)Pt_{0,5}Ru_{0,25}Mo_{0,25}/C; (h)Pt_{0,4}Ru_{0,3}Mo_{0,3}/C.









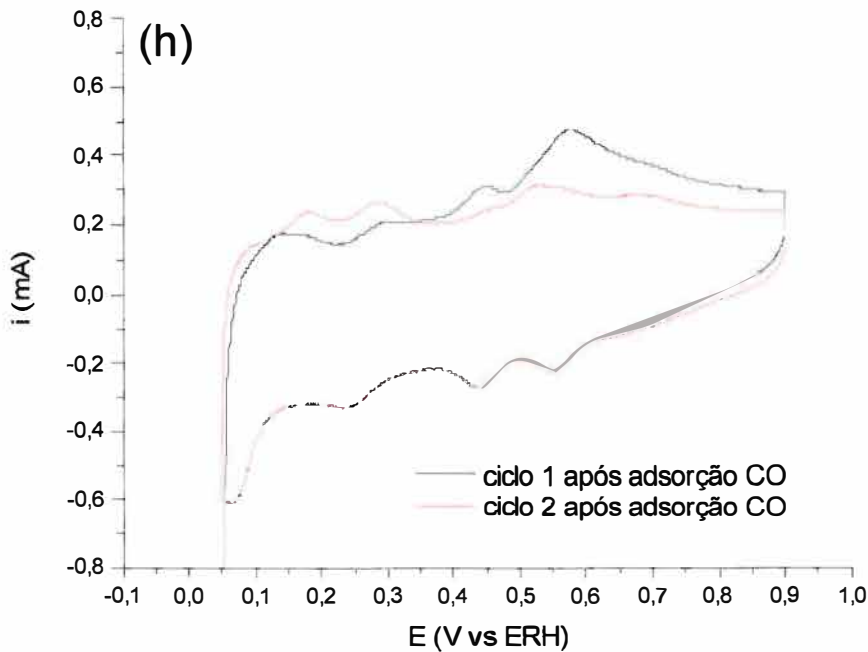


Figura 27: Voltamogramas cíclicos obtidos após adsorção de CO para os eletrodos envelhecidos por 14 dias (a)Pt_{0,9}Mo_{0,1}/C; (b)Pt_{0,7}Mo_{0,3}/C; (c)Pt_{0,6}Mo_{0,4}/C; (d)Pt_{0,5}Mo_{0,5}/C; (e)Pt_{0,7}Ru_{0,15}Mo_{0,15}/C; (f)Pt_{0,6}Ru_{0,2}Mo_{0,2}/C; (g)Pt_{0,5}Ru_{0,25}Mo_{0,25}/C; (h)Pt_{0,4}Ru_{0,3}Mo_{0,3}/C.

A presença de dois picos de oxidação do monóxido de carbono sobre eletrodos de PtMo foi previamente relatada na literatura^{55,75,76,114}.

Mukerjee e Urian⁷⁶ estudaram o comportamento dos eletrocatalisadores de ligas de PtMo/C da ETEK Inc. com relação a oxidação do metanol e a tolerância à CO. Eles observaram que, na presença de CO adsorvido e dissolvido em eletrólito ácido, tanto a Pt quanto o molibdênio se mostraram ativos para a oxidação do monóxido de carbono com o início da oxidação ocorrendo em 0,05 V vs ERH pelas espécies oxigenadas na superfície do molibdênio e em 0,55 V vs ERH pela platina. Os autores afirmam que o aparecimento de dois picos de oxidação do CO sobre estes eletrodos indica um comportamento exclusivo do molibdênio nestes catalisadores, o qual exibe um comportamento mais complexo quando comparado com as predições baseadas no mecanismo bifuncional, onde os óxidos do

elemento mais oxidável fornecem as espécies oxigenadas necessárias para a oxidação do CO sobre a Pt.

Dos Anjos⁵⁵ e colaboradores também observaram a presença de dois picos de oxidação de CO ligas de Pt₅₀Mo₅₀. Eles atribuíram esses picos a existência de dois mecanismos característicos de oxidação, um ocorrendo em 0,45 V vs ERH sobre a superfície do Mo e seus óxidos e o outro ocorrendo em 0,77 V vs ERH nos sítios de Pt-OH.

Outro estudo desenvolvido por Mukerjee¹¹⁴ et al, avaliou a tolerância de eletrocatalisadores de ligas de PtMo/C ao monóxido de carbono. Os autores observaram, nesse caso, a presença de dois picos de oxidação em 0,45 e 0,65 V vs ERH e propuseram a possibilidade de adsorção do CO sobre os átomos de Pt e Mo, indicando a existência de uma fase segregada do catalisador.

Neste trabalho, como não é observada a formação de ligas nos eletrocatalisadores estudados, os dois picos de oxidação do monóxido de carbono observados devem estar relacionados a presença de sítios distintos de Pt e Mo promovendo a oxidação do CO.

A área superficial eletroquimicamente ativa (S_{EAS}), como dito anteriormente, foi calculada com o reconhecido método baseado nas curvas de adsorção de CO^{84,85,115}. Assim, as áreas eletroquimicamente ativas dos eletrodos de trabalho foram calculadas pelas curvas voltamétricas de adsorção de CO e os resultados são mostrados na Tabela XII.

Tabela XII: Área superficial eletroquimicamente ativa para os eletrodos de PtRuMo/C.

Eletrocatalisador	S_{EAS} (cm ² mg ⁻¹)
Pt/C	17,5
Pt _{0,6} Ru _{0,4} /C	178,1
Pt _{0,5} Ru _{0,5} /C	219,2
Pt _{0,9} Mo _{0,1}	77,8
Pt _{0,7} Mo _{0,3}	91,2
Pt _{0,6} Mo _{0,4}	93,4
Pt _{0,5} Mo _{0,5}	97,0
Pt _{0,70} Ru _{0,15} Mo _{0,15}	107,9
Pt _{0,60} Ru _{0,2} Mo _{0,2}	202,4
Pt _{0,5} Ru _{0,25} Mo _{0,25}	241,5
Pt _{0,4} Ru _{0,3} Mo _{0,3}	259,9

Os valores apresentados na Tabela XII representam a média das áreas eletroquimicamente ativas encontradas para os diferentes eletrodos de trabalho. Como pode ser observado todos os eletrodos apresentam área superficial eletroquimicamente ativa maior do que a observada para o eletrodo de Pt/C, sendo que conforme se aumenta as quantidades de rutênio e molibdênio nos eletrocatalisadores se observa um aumento da área ativa dos eletrodos. Comparando as áreas obtidas para todos os eletrocatalisadores pode-se notar que as maiores áreas são apresentadas pelos eletrodos ternários.

Lee³⁷ e colaboradores avaliaram as áreas eletroquimicamente ativas de eletrodos de PtRu/C e PtRuMo/C e observaram que as áreas dos eletrodos de PtRu/C eram maiores que as áreas observada para os catalisadores ternários contendo molibdênio e encontram valores de área entre 9 e 13 m² g⁻¹ de catalisador para os eletrodos ternários. Os autores concluíram que o aumento da atividade catalítica observada para os eletrodos ternários é devido ao menor envenenamento do catalisador por CO.

Haddad¹¹⁶ et al, avaliaram catalisadores de MoO_x preparados por um método termo-

químico onde os eletrocatalisadores foram calcinado em ar à 400 °C e observaram baixos valores de área eletroquimicamente ativa (entre 2 e 6 m² g⁻¹). Entretanto, para estes eletrodos a área não é influenciada pela composição do eletrocatalisador e não se altera após a utilização dos eletrodos para a desidrogenação do etano à 550 °C.

4.3 – Estudos de Oxidação de Metanol

As oxidações de metanol foram realizadas através de cronoamperometria em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ e metanol 0,1 mol L⁻¹: inicialmente aplicando o potencial por 2 horas com o intuito de verificar a atividade catalítica dos eletrodos sob potencial constante. Em seguida se promoveu a troca da solução eletrolítica por nova solução de H₂SO₄ e CH₃OH e foi realizada outra cronoamperometria aplicando o potencial por 1 hora com o intuito de verificar se a retirada das espécies solúveis de molibdênio afeta o comportamento dos eletrodos de trabalho frente a oxidação de metanol.

As oxidações de metanol foram realizadas nos potenciais de 0,6 e 0,4 V devido a testes prévios realizados com o eletrodo Pt_{0,7}Ru_{0,15}Mo_{0,15}/C preparado com a suspensão envelhecida por 0, 7 e 14 dias, que mostraram maiores valores de corrente para estes valores de potencial (Figura 28).

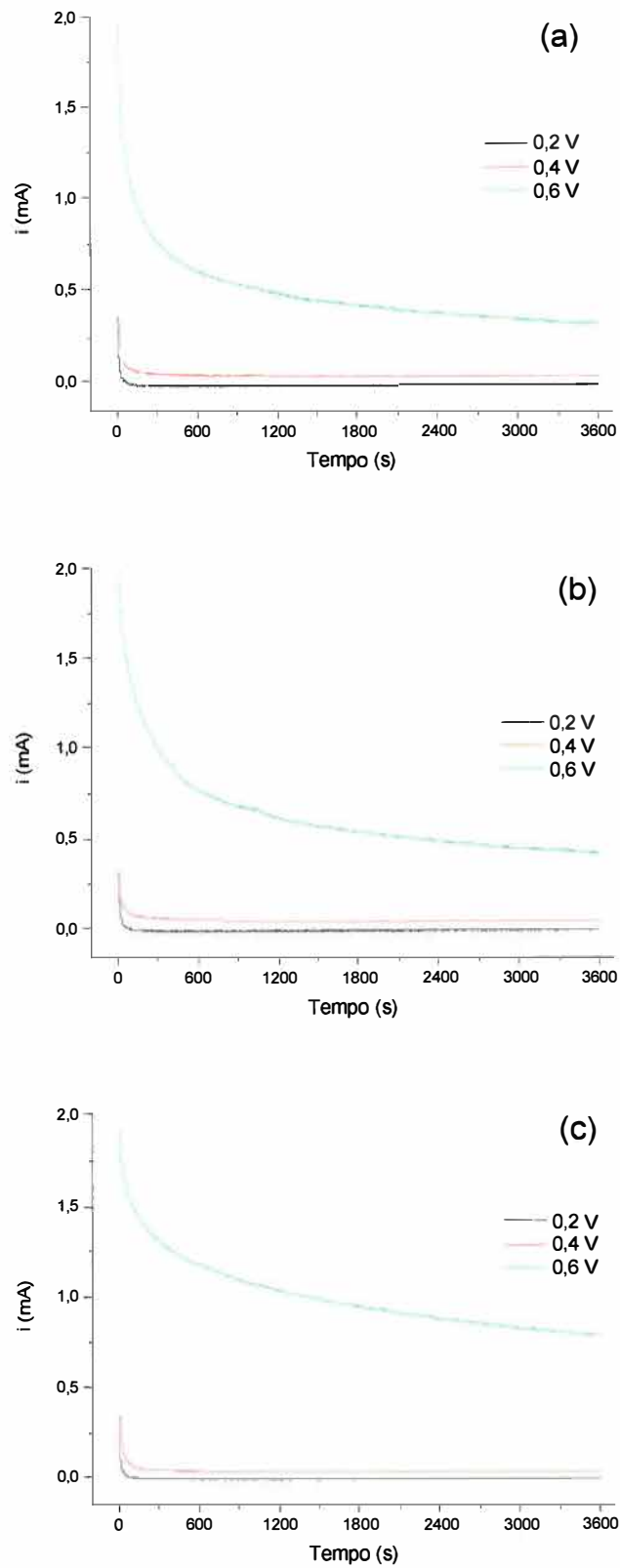


Figura 28: Teste para a escolha de potencial realizado com o eletrodo $\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,15}\text{Mo}_{0,15}$, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com os eletrodos preparados com suspensão envelhecida por (a) 0; (b) 7 e (c) 14 dias.

Os cronoamperogramas obtidos a 0,6 V para todos os eletrocatalisadores preparados sem o envelhecimento da suspensão são apresentados nas Figuras 29 e 30. Nestas figuras as correntes foram normalizadas em relação a área determinada nos experimentos de adsorção de monóxido de carbono. Essas curvas refletem as atividades e estabilidades dos diferentes catalisadores frente à eletrooxidação do metanol e pode ser observado que a atividade catalítica com relação a oxidação do metanol é maior para os eletrodos ternários.

Como pode ser observado na Figura 29, o melhor resultado foi obtido para o eletrodo de composição nominal $\text{Pt}_{70}\text{Ru}_{15}\text{Mo}_{15}/\text{C}$, o qual apresentou um valor de densidade de corrente de $0,66 \mu\text{A}$ depois de 6800 segundos. Depois de 6800 segundos os valores de densidade de corrente para todos os eletrodos se estabilizam.

Os valores de densidade de corrente mostram maior estabilidade para os eletrodos ternários, sendo que o eletrodo com menor porcentagem de rutênio e molibdênio se apresenta mais estável que os demais eletrodos ternários. Neste caso, se observa uma diminuição gradativa da densidade de corrente conforme aumenta a quantidade de rutênio e molibdênio nos eletrodos ternários.

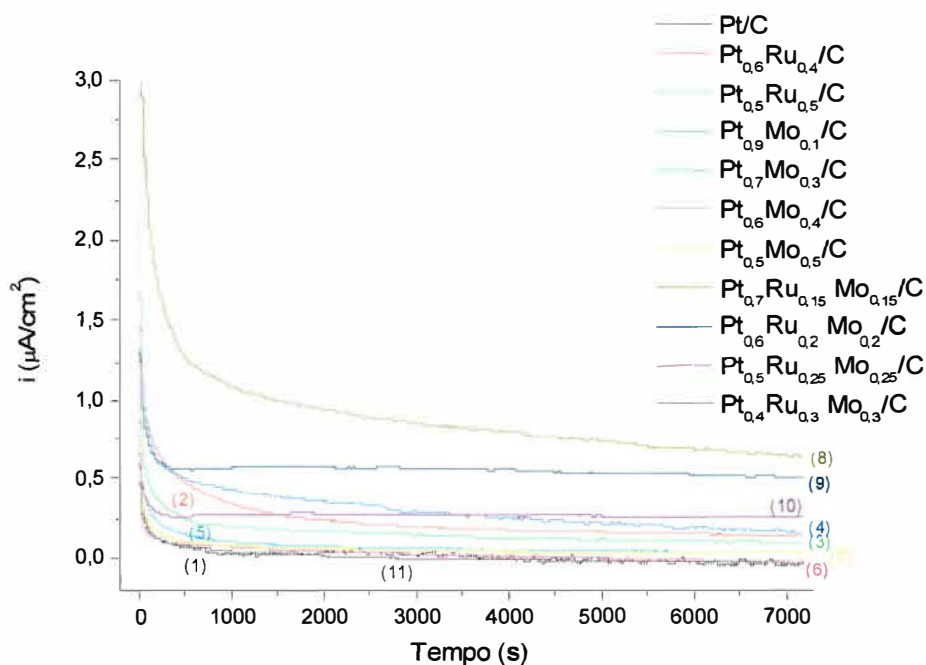


Figura 29: Cronoamperogramas para os eletrodos de trabalho à 600 mV por 2 horas, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

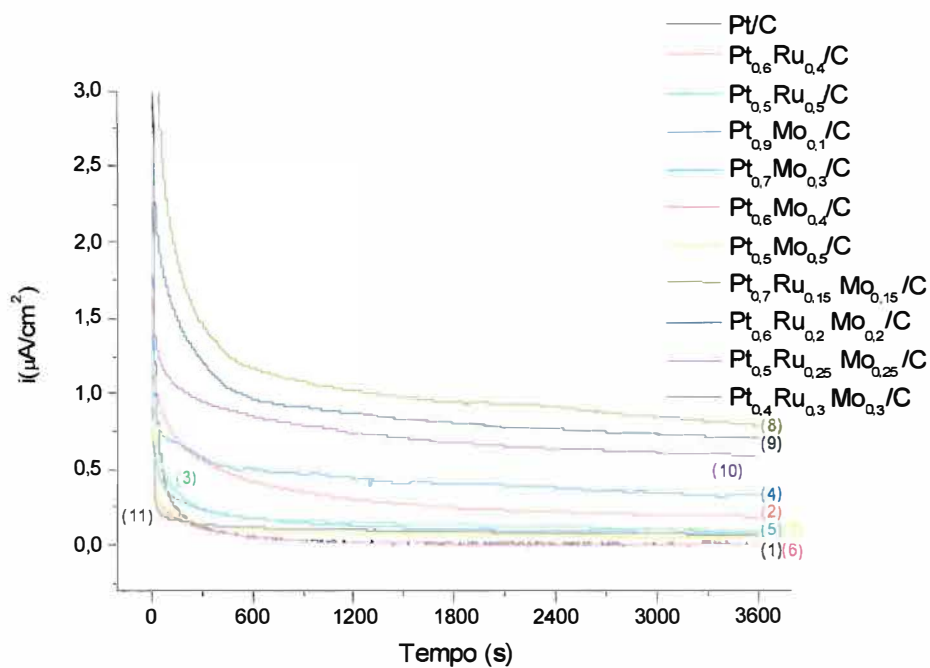


Figura 30: Cronoamperogramas para os eletrodos de trabalho à 600 mV por 1 hora, em nova solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os eletrodos ternários apresentam maior estabilidade tanto na presença das espécies

solúveis de molibdênio quanto na sua ausência. Na ausência dessas espécies se observa um aumento nos valores de densidade de corrente para todos os eletrodos (Tabela XIII) e o maior valor obtido é para o eletrodo $\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,15}\text{Mo}_{0,15}/\text{C}$, o qual apresentou um valor de densidade de corrente de $0,80 \mu\text{A cm}^{-2}$ depois de 3400 segundos. Após 3 horas sob aplicação de potencial constante o eletrodo que apresenta maior valor de densidade de corrente continua sendo o eletrodo de composição nominal $\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,15}\text{Mo}_{0,15}/\text{C}$, ou seja, o eletrodo com menor porcentagem de rutênio e molibdênio apresenta maior estabilidade frente à oxidação de metanol.

Tabela XIII: Valores de corrente após as cronoamperometrias para os eletrodos PtRuMo/C.

Eletrocatalisador	1ª Cronoamperometria	2ª Cronoamperometria
	$i(\mu\text{A cm}^{-2})$	$i(\mu\text{A cm}^{-2})$
Pt/C	-0,04	0,01
$\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}/\text{C}$	0,14	0,19
$\text{Pt}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}/\text{C}$	0,10	0,10
$\text{Pt}_{0,9}\text{Mo}_{1,0}$	0,17	0,32
$\text{Pt}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}$	0,04	0,08
$\text{Pt}_{0,6}\text{Mo}_{0,4}$	-0,02	0,01
$\text{Pt}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}$	0,03	0,05
$\text{Pt}_{0,70}\text{Ru}_{0,15}\text{Mo}_{0,15}$	0,66	0,80
$\text{Pt}_{0,60}\text{Ru}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}$	0,52	0,71
$\text{Pt}_{0,5}\text{Ru}_{0,25}\text{Mo}_{0,25}$	0,26	0,60
$\text{Pt}_{0,4}\text{Ru}_{0,3}\text{Mo}_{0,3}$	-0,02	0,07

As cronoamperometrias realizadas no potencial de 0,4 V foram obtidas para os eletrocatalisadores preparados com as suspensões envelhecidas por 0, 7 e 14 dias e os resultados são apresentados nas Figuras 31, 33 e 35 para as cronoamperometrias de 2 horas e nas Figuras 32, 34 e 36 para as cronoamperometrias de 1 hora.

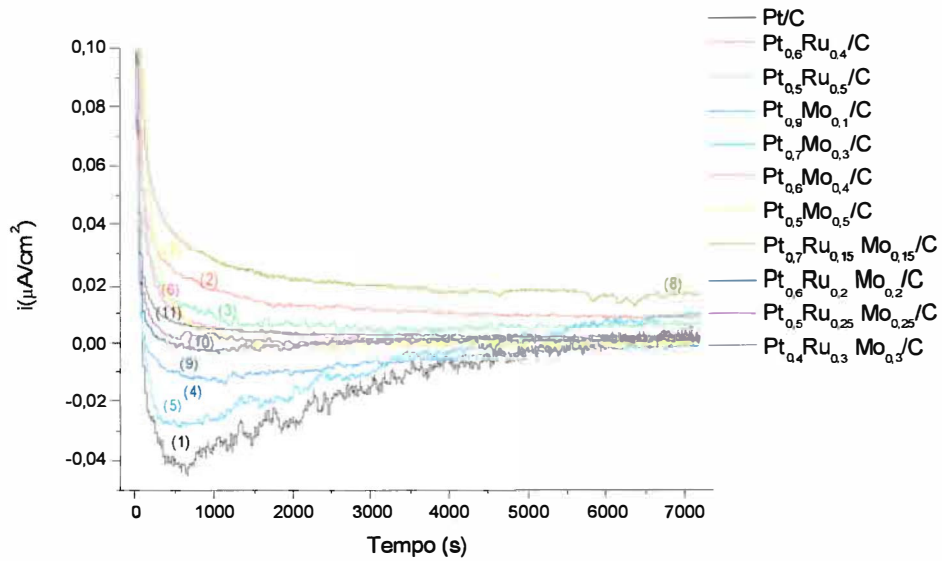


Figura 31: Cronoamperogramas para os eletrodos de trabalho à 400 mV por 2 horas em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com os eletrodos preparados sem o envelhecimento da suspensão.

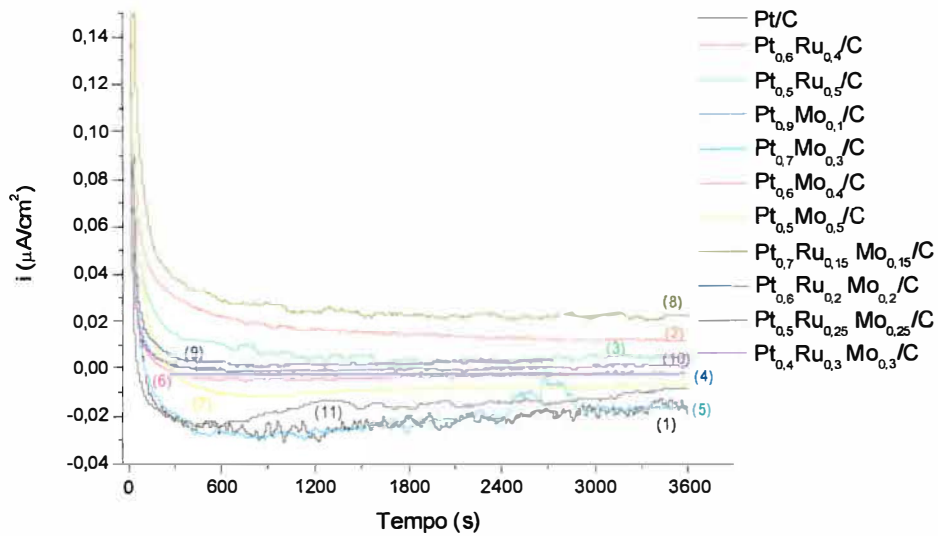


Figura 32: Cronoamperogramas para os eletrodos de trabalho à 400 mV por 1 hora em nova solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com os eletrodos preparados sem o envelhecimento da suspensão.

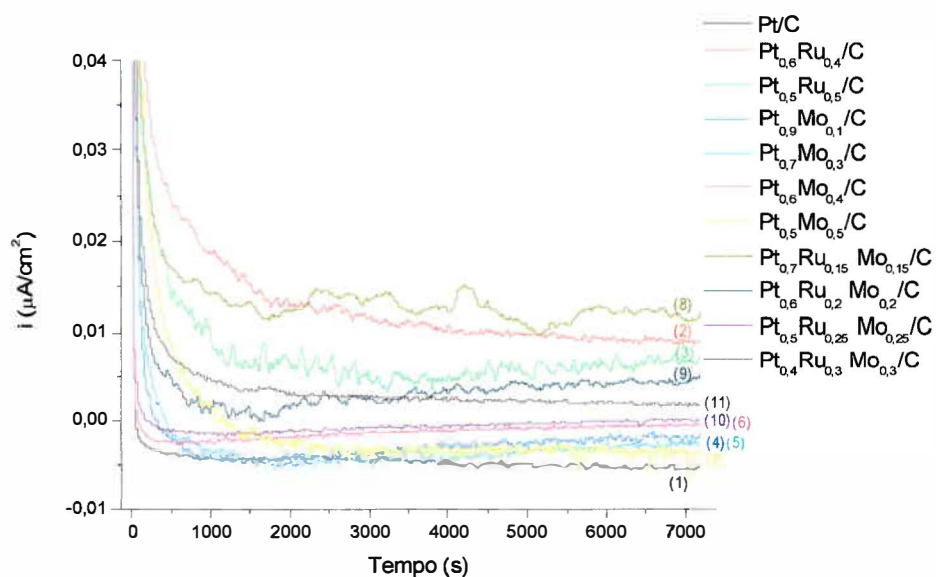


Figura 33: Cronoamperogramas para os eletrodos de trabalho à 400 mV por 2 horas em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com os eletrodos preparados com suspensão envelhecida por 7 dias.

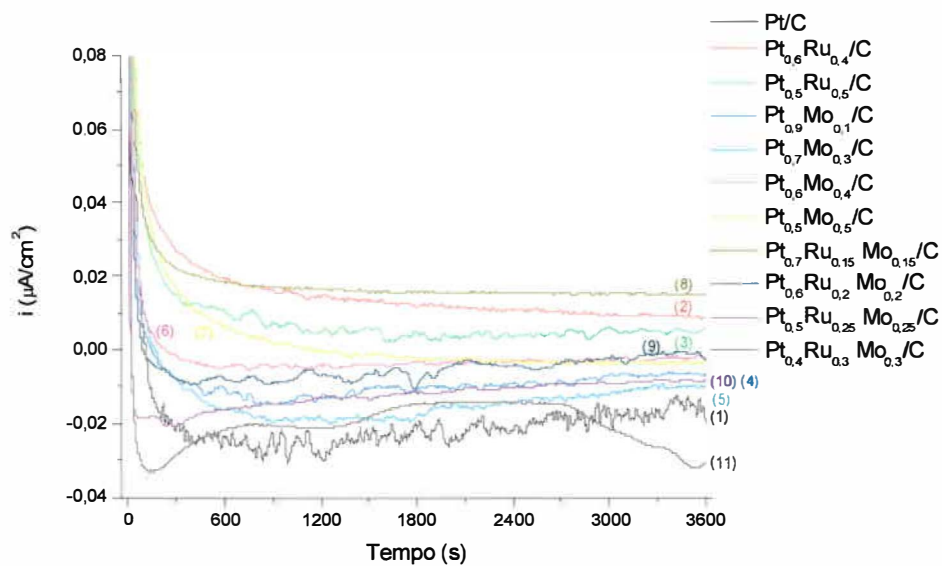


Figura 34: Cronoamperogramas para os eletrodos de trabalho à 400 mV por 1 hora em nova solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com os eletrodos preparados com suspensão envelhecida por 7 dias.

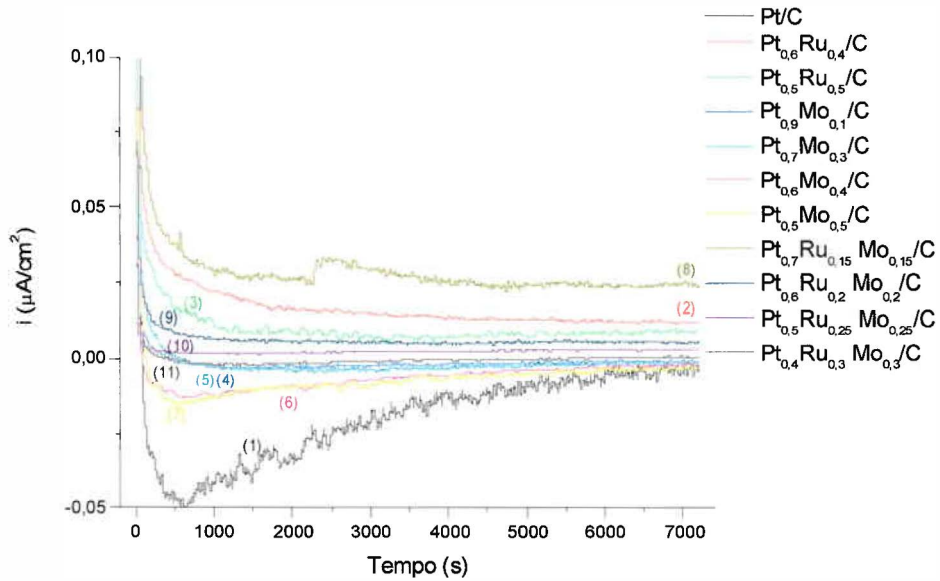


Figura 35: Cronoamperogramas para os eletrodos de trabalho à 400 mV por 2 horas em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com os eletrodos preparados com suspensão envelhecida por 14 dias.

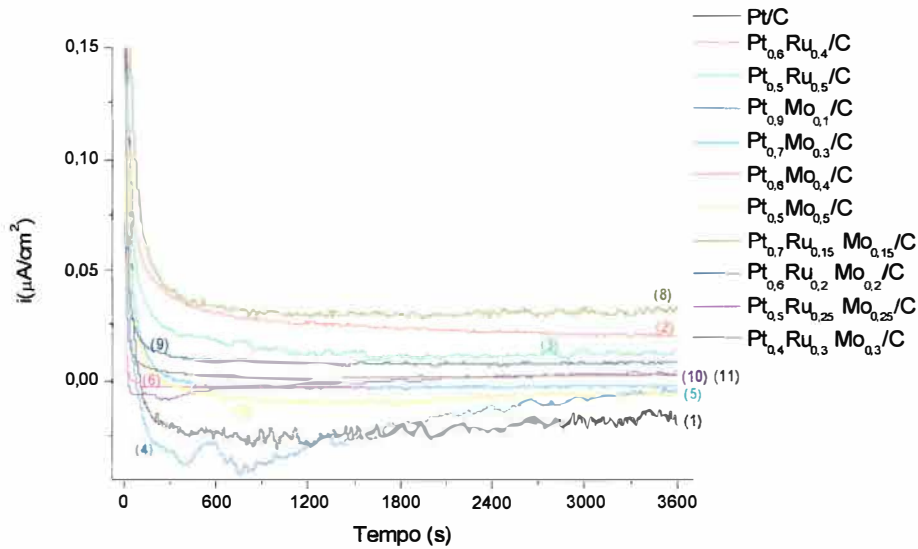


Figura 36: Cronoamperogramas para os eletrodos de trabalho à 400 mV por 1 hora em nova solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com os eletrodos preparados com suspensão envelhecida por 14 dias.

Nas cronamperometrias realizadas a 0,4 V o eletrocatalisador que apresentou melhor

desempenho também foi o de composição nominal $\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,15}\text{Mo}_{0,15}/\text{C}$. Porém, à 0,4 V os demais eletrodos ternários apresentaram estabilidade e atividade catalítica menor que os eletrodos binários contendo rutênio, independente do tempo de envelhecimento da suspensão. Além disso os valores de densidade corrente observados para todos os electrocatalisadores é muito pequeno quando comparado com os valores obtidos à 0,6 V. Neste caso, o maior valor de densidade de corrente observado para o eletrodo de composição nominal $\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,15}\text{Mo}_{0,15}/\text{C}$, foi de $0,024 \mu\text{A cm}^{-2}$ depois de 6800 segundos. Na ausência das espécies solúveis de molibdênio se observa um aumento nos valores de densidade de corrente e o maior valor obtido após 3400 segundos foi $0,036 \mu\text{A cm}^{-2}$. Após 3 horas sob aplicação de potencial constante o eletrodo que apresenta maior valor de densidade de corrente continua sendo o eletrodo de composição nominal $\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,15}\text{Mo}_{0,15}/\text{C}$.

As Tabelas XIV, XV e XVI apresentam os valores de densidade de corrente obtidos para as cronoamperometrias à 0,4 V para os eletrodos preparados com as suspensões envelhecidas por 0, 7 e 14 dias.

Tabela XIV: Densidades de corrente para os eletrodos sem o envelhecimento da suspensão.

Eletrocatalisador	1ª Cronoamperometria	2ª Cronoamperometria
	$i(\mu\text{A cm}^{-2})$	$i(\mu\text{A cm}^{-2})$
Pt/C	0,001	-0,013
Pt _{0,6} Ru _{0,4} /C	0,009	0,012
Pt _{0,5} Ru _{0,5} /C	0,007	0,006
Pt _{0,9} Mo _{0,1}	-0,001	-0,002
Pt _{0,7} Mo _{0,3}	0,010	-0,016
Pt _{0,6} Mo _{0,4}	0,001	-0,002
Pt _{0,5} Mo _{0,5}	0,001	-0,005
Pt _{0,70} Ru _{0,15} Mo _{0,15}	0,020	0,023
Pt _{0,60} Ru _{0,2} Mo _{0,2}	0,001	0,003
Pt _{0,5} Ru _{0,25} Mo _{0,25}	0,002	0,001
Pt _{0,4} Ru _{0,3} Mo _{0,3}	0,003	-0,008

Tabela XV: Densidades de corrente para os eletrodos com suspensão envelhecida (7 dias).

Eletrocatalisador	1ª Cronoamperometria	2ª Cronoamperometria
	$i(\mu\text{A cm}^{-2})$	$i(\mu\text{A cm}^{-2})$
Pt/C	-0,005	-0,013
Pt _{0,6} Ru _{0,4} /C	0,009	0,009
Pt _{0,5} Ru _{0,5} /C	0,007	0,006
Pt _{0,9} Mo _{0,1}	-0,001	-0,006
Pt _{0,7} Mo _{0,3}	-0,002	-0,016
Pt _{0,6} Mo _{0,4}	-0,0002	-0,001
Pt _{0,5} Mo _{0,5}	-0,003	-0,003
Pt _{0,70} Ru _{0,15} Mo _{0,15}	0,012	0,015
Pt _{0,60} Ru _{0,2} Mo _{0,2}	0,005	-0,0008
Pt _{0,5} Ru _{0,25} Mo _{0,25}	0,001	-0,008
Pt _{0,4} Ru _{0,3} Mo _{0,3}	0,002	-0,031

Tabela XVI: Densidades de corrente para os eletrodos com suspensão envelhecida (14 dias).

Eletrocatalisador	1ª Cronoamperometria	2ª Cronoamperometria
	$i(\mu\text{A cm}^{-2})$	$i(\mu\text{A cm}^{-2})$
Pt/C	-0,005	-0,010
Pt _{0,6} Ru _{0,4} /C	0,013	0,020
Pt _{0,5} Ru _{0,5} /C	0,010	0,014
Pt _{0,9} Mo _{0,1}	-0,0002	-0,003
Pt _{0,7} Mo _{0,3}	-0,001	-0,002
Pt _{0,6} Mo _{0,4}	-0,002	-0,001
Pt _{0,5} Mo _{0,5}	-0,003	-0,005
Pt _{0,70} Ru _{0,15} Mo _{0,15}	0,024	0,036
Pt _{0,60} Ru _{0,2} Mo _{0,2}	0,006	0,009
Pt _{0,5} Ru _{0,25} Mo _{0,25}	0,004	0,004
Pt _{0,4} Ru _{0,3} Mo _{0,3}	0,001	0,003

Para todas as curvas obtidas por cronoamperometria se observa o mesmo comportamento com uma alta densidade de corrente inicial que decresce rapidamente. Isso ocorre porque inicialmente tem-se o metanol começando a ser oxidado sobre uma superfície “limpa” e com o passar do tempo a corrente decresce devido ao envenenamento parcial dos eletrocatalisadores (o potencial não é suficientemente positivo para oxidar completamente os intermediários que envenenam a superfície do catalisador)⁴⁵.

Comparar os resultados de atividade catalítica para a oxidação do metanol dos eletrodos investigados no presente trabalho com aqueles relatados na literatura é uma tarefa bastante complicada visto que este parâmetro reflete todo do histórico de preparação dos eletrodos e que diferentes materiais apresentam diferentes atividades eletrocatalíticas. No entanto, alguns trabalhos podem ser citados.

Oliveira¹³ e colaboradores utilizaram o método de decomposição de precursores poliméricos na preparação de eletrocatalisadores contendo Pt_yMo_zO_x como filmes finos sobre

placas de Ti e avaliaram sua atividade catalítica frente a reação de oxidação de metanol através de cronoamperometria. Os catalisadores foram avaliados à 400 e 600 mV vs ERH em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e os resultados foram normalizados pela carga de desorção de CO. Os autores observaram resultados semelhantes para os diferentes potenciais utilizados com os valores de corrente da ordem de $0,66 \mu\text{A C}^{-1}$ após 10 horas de eletrólise, sendo que o eletrodo que apresentou melhor desempenho foi o eletrodo de composição $\text{Pt}_{0,7}\text{Mo}_{0,3}\text{O}_x$. As demais composições estudadas ($\text{Pt}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_x$ e $\text{Pt}_{0,6}\text{Mo}_{0,4}\text{O}_x$) apresentaram um decréscimo da corrente para 0 A com menos de 3800 segundos de eletrólise.

Zhang⁶² et al também avaliaram a atividade catalítica de eletrodos binários de PtMoO_x/C preparados por eletrodeposição. Eles observaram pela cronoamperometria que os eletrodos PtMoO_x/C precisavam de apenas 50 segundos para atingir 10 % do valor máximo de densidade de corrente observado e 600 segundos para atingir a densidade de corrente do estado estacionário, sendo esta densidade de corrente da ordem de $20 \mu\text{A}$.

Outro trabalho que avaliou a atividade dos eletrocatalisadores de PtMo e PtRuMo frente a oxidação do metanol foi desenvolvido por Morante-Catacora¹¹⁷ et al. Neste trabalho as cronoamperometrias foram realizadas à 0,5 V vs ECS em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os autores observaram que os catalisadores contendo PtMo na razão 1:1 apresentaram os maiores valores de densidades de corrente entre os catalisadores binários com valores finais da ordem de $5 \mu\text{A } \mu\text{g}^{-1}$ após 1600 segundos. Para os demais catalisadores (PtMo 1:0,5; PtMo 1:0,05) as densidades de corrente decrescem bruscamente. Para os eletrodos ternários avaliados se observou um decréscimo mais lento das densidades de corrente, principalmente quando comparado com o eletrodo contendo apenas Pt. Os maiores valores de densidade de corrente observados para os catalisadores ternários foram obtidos para os eletrodos de composição PtRuMo 1:0,05:0,05 com valores finais da ordem de $7 \mu\text{A } \mu\text{g}^{-1}$ após 1600 segundos.

4.4 – Teste em Célula a Combustível de Metanol Direto

Após avaliar o comportamento dos eletrodos binários e ternários de Pt_yRu_w/C , Pt_yMo_z/C e $Pt_yRu_wMo_z/C$ frente a oxidação do metanol, foi realizado um teste em célula a combustível de metanol direto utilizando o electrocatalisador de composição $Pt_{0,7}Ru_{0,15}Mo_{0,15}/C$, já que este apresentou os melhores resultados frente a oxidação do metanol quando avaliado pela técnica de cronoamperometria.

Os testes foram realizados com as seguintes condições de operação da célula: temperatura de 50 e 70 °C; solução de metanol com concentração de 2 mol L⁻¹ e pressão de oxigênio de 2 bar.

As curvas de polarização obtidas para o electrocatalisador de composição nominal $Pt_{0,7}Ru_{0,15}Mo_{0,15}/C$ são apresentadas nas Figuras 37 e 38.

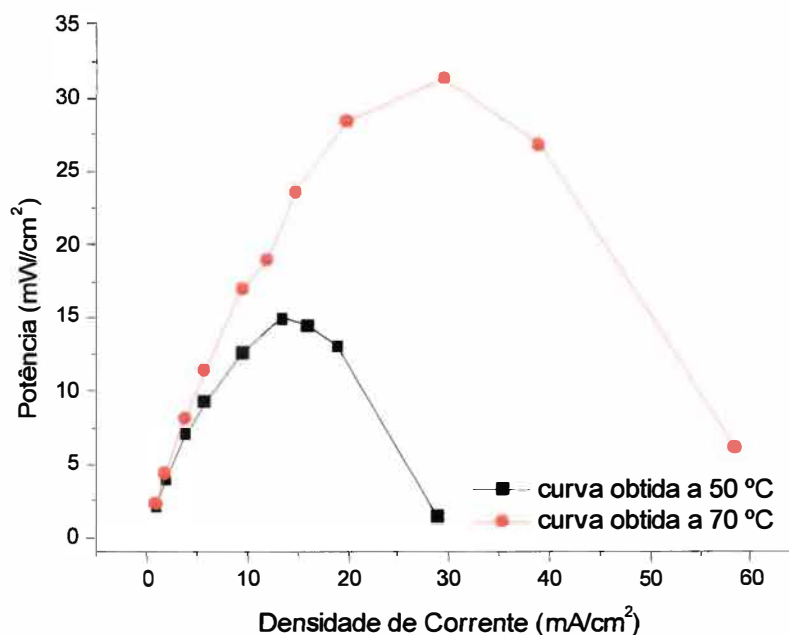


Figura 37: Curvas de polarização para o electrocatalisador $Pt_{0,7}Ru_{0,15}Mo_{0,15}/C$ obtidas à 50 e 70 °C com solução de CH_3OH 2 mol L⁻¹ e pressão de O_2 de 2 bar.

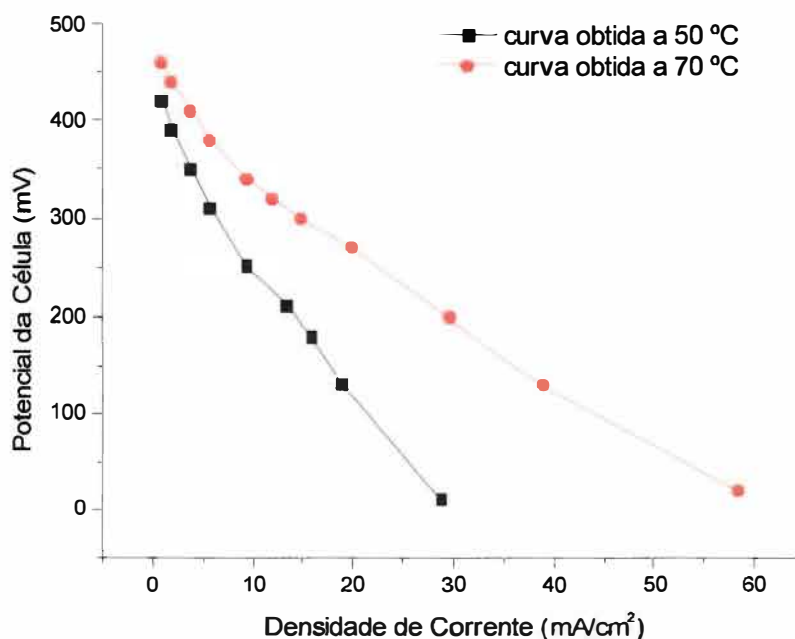


Figura 38: Curvas de polarização para o eletrocatalisador Pt_{0,7}Ru_{0,15}Mo_{0,15}/C obtidas à 50 e 70 °C com solução de CH₃OH 2 mol L⁻¹ e pressão de O₂ de 2 bar.

É possível observar pela Figura 37 que a potência máxima atingida pela célula quando se utiliza o eletrocatalisador Pt_{0,7}Ru_{0,15}Mo_{0,15}/C é de 31,4 mW cm⁻² operando à 70 °C e 14,4 mW cm⁻² operando à 50 °C, o que mostra uma melhor atividade catalítica deste material em temperaturas mais elevadas. Pela Figura 38 observa-se que o potencial máximo alcançado é de 460 mV à 70 °C e 420 mV à 50 °C e a máxima densidade de corrente obtida é de 58,4 mA cm⁻² à 70 °C e 28,8 mA cm⁻² à 50 °C.

Eletrocatalisadores de PtRuMo suportados sobre carbono foram utilizados por Zhou⁹⁷ e colaboradores para a eletrooxidação de etanol. Estes eletrocatalisadores apresentaram um máximo nos valores de potência da ordem de 32 mW cm⁻² à 90°C e de densidade de corrente da ordem de 150 mA cm⁻².

Outro estudo desenvolvido por Bauer¹¹⁸ et al avaliou o desempenho de catalisadores de PtRu e PtRuMo, preparados por eletrodeposição sobre feltros de carbono, em células a

combustível de metanol direto. Os autores observaram que a potência máxima atingida para os catalisadores binários e ternários era da ordem de 150 mW cm^{-2} e os valores de densidade de corrente chegavam a 500 mA cm^{-2} . Comparando com resultados da literatura, os autores afirmam que seus eletrocatalisadores apresentaram melhor performance frente a oxidação do metanol.

Considerando as curvas de polarização de potencial da célula vs densidade de corrente (Figura 38) pode-se observar que o decréscimo no potencial da célula ocorre muito bruscamente e isso acarreta em perda de potência da célula.

Esse comportamento também foi observado por Götz e Wendt¹¹⁹ utilizando eletrocatalisadores binários e ternários contendo Pt, Ru, Mo, Sn e W preparados pelo método de impregnação. Os autores observaram para os eletrocatalisadores binários de PtMo e para os eletrocatalisadores ternários de PtRuMo valores máximos de potencial em aproximadamente 850 mV e valores máximos de densidade de corrente de 200 mA cm^{-2} . Os autores atribuíram o fato dos eletrocatalisadores não apresentarem um bom desempenho para a oxidação do metanol, quando comparados com catalisadores comerciais de PtRu, à não formação de ligas uniformes entre os metais presentes nos catalisadores.

Outro trabalho que observou um rápido decréscimo do potencial de célula foi desenvolvido por Lima¹²⁰ e colaboradores. Neste caso, os autores observaram bons resultados nos testes em célula eletroquímica clássica, porém nos testes em célula a performance dos catalisadores foi apenas razoável. Os eletrodos de PtRuMo preparados por eletrodeposição sobre uma matriz de polianilina apresentaram potencial de célula de aproximadamente 500 mV e densidade de corrente de 150 mA cm^{-2} . Os autores acreditam que estes resultados podem ser explicados em parte pela presença da polianilina, considerando que a temperatura necessária na preparação do MEA pode alterar o polímero condutor, provocando perda dos agentes dopantes que acarreta em perda da condutividade eletrônica do polímero.

Capítulo V

CAPÍTULO V

5 – Considerações Finais

A síntese de eletrocatalisadores de Pt, Pt_yRu_w, Pt_yMo_z e Pt_yRu_wMo_z suportados sobre carbono pelo método de decomposição térmica de precursores poliméricos é eficiente em manter a proporção entre os diferentes metais presentes no eletrodo e em evitar a perda de componentes durante a calcinação.

Os eletrocatalisadores são compostos basicamente por Pt, PtO, PtO₂, RuO₂, MoO₂, MoO₃ e óxidos de molibdênio com valências mistas entre +5 e +6. Estes óxidos foram as únicas fases identificadas por DRX e XPS e não há evidências da formação de ligas metálicas.

O comportamento eletroquímico dos materiais foi investigado por voltametria cíclica em meio ácido. Verificou-se que o MoO₃ inicialmente presente na superfície do eletrodo pode ser lentamente solubilizado, formando espécies MoO₄²⁻ e que o MoO₃ pode ser reduzido a MoO₂ durante a varredura catódica. Três diferentes picos anódicos entre 0,42 e 0,67 V foram detectados e atribuídos a transição Mo⁵⁺/Mo⁶⁺, com os óxidos de molibdênio apresentando estruturas não-estequiométricas. O envelhecimento dos catalisadores em solução aquosa mostrou que a solubilização MoO₃ leva a um comportamento voltamétrico diferente dependendo do período de envelhecimento.

Os estudos de adsorção e oxidação de monóxido de carbono mostraram que existem dois sítios diferentes promovendo a oxidação do CO e que a presença do molibdênio nos eletrocatalisadores faz com que o potencial inicial de oxidação do CO se desloque para valores menores.

Foram realizados estudos de oxidação de metanol por cronoamperometria e se observou

que os eletrodos ternários apresentam maior estabilidade e atividade catalítica com relação à eletrooxidação do metanol, sendo que o eletrodo com menor porcentagem de rutênio e molibdênio na composição nominal mostrou maior atividade e estabilidade que os demais eletrodos.

Os testes realizados em célula a combustível de metanol direto apresentaram valores muito baixos de potência e densidade de corrente para o único eletrocatalisador avaliado. Porém, ainda é necessário o desenvolvimento de novo estudo visando avaliar a atividade em célula para todas as composições estudadas e otimizar as condições de operação da célula.

Capítulo VI

CAPÍTULO VI

6 – Referências Bibliográficas

1. Spinacé, E. V.; Neto, A. O.; Franco, E. G.; Linardi, M.; Gonzalez, E. R. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células à combustível com membrana trocadora de prótons. *Química Nova*, 27, 4, (2004), 648.
2. Dillon, R.; Srinivasan, S.; Aricò, A.S.; Antonucci, V. International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications. *Journal of Power Sources*, 127, (2004), 112.
3. Kordesch, K.; Simader, G. *Fuel cells and their applications*, Germany: VCH, (1996).
4. Wendt, H.; Götz, M.; Linardi, M. Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, 23, 4, (2000), 538
5. Wasmus, S.; Küver, A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 461, (1999), 14.
6. Gonzales, E.R. Eletrocatalise e poluição ambiental. *Química nova*, 23, (2000), 262.
7. Iwasita, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochimica Acta*, 47, (2002), 3663.
8. Lasch, K.; Jörissen, L.; Friedrich, K.A.; Garche, J. The function of ruthenium oxides in Pt-Ru catalysts for methanol electro-oxidation at low temperatures. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7, (2003), 619.
9. Yang, L. X.; Bock, C.; Macdougall, B.; Park, J. The role of the WO_x ad-component to Pt and PtRu catalysts in the electrochemical CH₃OH oxidation reaction. *Journal of*

- Applied Electrochemistry, 34, (2004), 427.
10. Guo, J.W.; Zhao, T.S.; Prabhuram, J.; Chen, R.; Wong, C.W. Development of PtRu-CeO₂/C anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 156, (2006), 345.
 11. Muhamad, E.N.; Takeguchi, T.; Wang, F.; Wang, G.; Yamanaka, T.; Ueda, W. A comparative study of variously prepared carbon-supported Pt/MoO_x Anode catalysts for a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 156, 11, (2009), B1361.
 12. Jusys, Z.; T. J. Schmidt, T. J.; Dubau, L.; Lasch, K.; Jörissen, L.; Garche, J.; Behm, R. J. Activity of PtRuMeO_x (Me = W, Mo, or V) catalysts towards methanol oxidation and their characterization. *Journal of Power Sources*, 105, (2002), 297.
 13. Oliveira, M.B.; Profeti, L.P.R.; Olivi, P. Electrooxidation of methanol on PtM_yO_x (M= Sn, Mo, Os or W) electrodes. *Electrochemistry Communications*, 7, (2005), 703.
 14. EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation. *Fuel Cell Handbook*, Morgantown, West Virginia, (2004).
 15. Cook, B. *An introduction to fuel cells and hydrogen technology*. Vancouver, Canadá: Heliocentris, (2001).
 16. Bacon, F.T. Fuel cells, past, present and future. *Electrochimica Acta*, 14, (1969), 569.
 17. Ticianelli, E.A.; Camara, G. A.; Santos, L.G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. *Química Nova*, 28, 4, (2005), 664.
 18. Picioreanu, C.; van Loosdrecht, M.C.M.; Curtis, T.P.; Scott, K. Model based evaluation of the effect of pH and electrode geometry on microbial fuel cell performance. *Bioelectrochemistry*, 78, (2010), 8.
 19. Logan, B.E. *Microbial fuel cells*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, (2008).
 20. Jana, P.S.; Behera, M.; Ghangrekar, M.M. Performance comparison of up-flow

- microbial fuel cells fabricated using proton exchange membrane and earthen cylinder. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, (2010), 5681.
21. Hogarth, M.; Christensen, P.; Hamnett, A.; Shukla, A. The design and construction of high-performance direct methanol fuel cells. 1Liquid-feed systems. *Journal of Power Sources*, 69, (1997), 113.
22. Vielstich, W. Electrochemical energy conversion – Methanol fuel cell as example. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 14, 4, (2003), 503.
23. Carrete, L.; Friedrich, K.A.; Stimming, U. Fuel Cells: Principles, types, fuels and applications. *ChemPhysChem*, 1, (2000), 162.
24. Antolini, E.; Lopes, T.; Gonzales, E.R. An overview of platinum-based catalysts as methanol – resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 461, (2008), 253.
25. Shukla, A.K.; Ravikumar, M.K.; Aricò, A.S.; Candiano, G.; Antonucci, V.; Giordano, N.; Hamnett, A. Methanol electrooxidation on carbon-supported Pt-WO_{3-x} electrodes in sulphuric acid electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, (1995), 528.
26. Cifre, P.G.; Badr, O. Renewable hydrogen utilisation for the production of methanol. *Energy Conversion and Management*, 48, 2, (2007), 519.
27. Saito, M.; Takeuchi, M.; Fujitani, T.; Toyir, J.; Luo, S.; Wu, J.; Mabuse, H.; Ushikoshi, K.; Mori, K.; Watanabe, T. Advances in joint research between NIRE and RITE for developing a novel technology for methanol synthesis from CO₂ and H₂. *Applied Organometallic Chemistry*, 14, (2000), 763.
28. Parsons, R.; Vandernoot, T. The oxidation of small organic molecules. A survey of recent fuel cell related research. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 257, (1988), 9.
29. Boscheto, E.; Batista, B.C.; Lima, R.B.; Varela, H. A surface-enhanced infrared

- absorption spectroscopic (SEIRAS) study of the oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 642, (2010), 17.
30. Sieben, J.M.; Duarte, M.M.E.; Mayer, C.E. Methanol oxidation on carbon supported Pt–Ru catalysts prepared by electrodeposition – Evaluation of Nafion[®] 117 film effect. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, (2010), 2018.
31. Maiyalagan, T.; Viswanathan, B. Synthesis, characterization and electrocatalytic activity of Pt supported on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–V₂O₅ nanocomposites electrodes for methanol oxidation. *Materials Chemistry and Physics*, 121, (2010), 165.
32. Batista, E.A.; Malpass, G.R.P.; Motheo, A.J.; Iwasita, T. New mechanistic aspects of methanol oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 571, (2004), 273.
33. Hamnett, A.; Brendan, J. K.; Weeks, S.A. Base metal oxides as promoters for the electrochemical oxidation of methanol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 240 (1988), 349.
34. Hamnett, A. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. *Catalysis Today*, 38, (1997), 445.
35. Profeti, L.P.R.; Hahn, F.; Kokoh, K.B.; Olivi, P. Methanol electro-oxidation at Pt_xRu_(1-x)O_y electrodes – An in situ FTIR study. *Canadian Journal of Chemistry*, 85, (2007), 923.
36. Jiang, X.H.; Tsai, D.S.; Chung, W.H.; Huang, Y.S.; Liu, F.J. Pt-Ru and Pt-Mo electrodeposited onto Ir-IrO₂ nanorods and their catalytic activities in methanol and ethanol oxidation. *Journal of Materials Chemistry*, 19, (2009), 1601.
37. Lee, K.R.; Jeon, M.K.; Woo, S.I. Composition optimization of PtRuM/C (M = Fe and Mo) catalysts for methanol electro-oxidation via combinatorial method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91, (2009), 428.
38. Oliveira Neto, A.; Dias, R.R.; Tusi, M.M.; Linardi, M.; Spinacé, E.V. Electro-

- oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process. *Journal of Power Sources*, 166, (2007), 87.
39. Pasupathi, S.; Tricoli, V. Effect of third metal on the electrocatalytic activity of PtRu/Vulcan for methanol electro-oxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12, (2008), 1093.
40. Pereira, L.G.S.; Pereira, M.E.; Ticianelli, E.A. Influência de M/C (M = Mo, Cu, Fe, W) incorporado à camada difusora do eletrodo de difusão de gás frente à reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO. *Química Nova*, 30, 7, (2007), 1644.
41. Burstein, G.T.; Barnett, C.J.; Kucernak, A.R.; Williams, K.R. Aspects of the anodic oxidation of methanol. *Catalysis Today*, 38, (1997), 425.
42. Álvarez, G.; Alcaide, F.; Miguel, O.; Calvillo, L.; Lázaro, M.J.; Quintana, J.J.; Calderón, J.C.; Pastor, E. Technical electrodes catalyzed with PtRu on mesoporous ordered carbons for liquid direct methanol fuel cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14, (2010), 1027.
43. Salgado, J.R.C.; Alcaide, F.; Álvarez, G.; Calvillo, L.; Lázaro, M.J.; Pastor, E. Pt-Ru electrocatalysts supported on ordered mesoporous carbon for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 195, (2010), 4022.
44. Watanabe, M.; Motoo, S. Electrocatalysis by ad-atoms – Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 60, (1975), 267.
45. Iwasita, T.; Hoster, H.; John-Anacker, A.; Lin, W.F.; Vielstich, W. Methanol oxidation on PtRu electrodes. Influence of surface structure and Pt-Ru atom distribution. *Langmuir*, 16, (2000), 522.
46. Martínez-Huerta, M.V.; Rodríguez, J.L.; Tsiouvaras, N.; Peña, M.A.; Fierro, J.L.G.;

- Pastor, E. Novel synthesis method of CO-tolerant PtRu-MoO_x nanoparticles: Structural characteristics and performance for methanol electrooxidation. *Chemical Materials*, 20, (2008), 4249.
47. Santiago, E.I.; Batista, M.S.; Assaf, E.M.; Ticianelli, E.A. Mechanism of CO tolerance on molybdenum-based electrocatalysts for PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*, 151, 7, (2004), A944.
48. Oliveira Neto, A.; Franco, E.G.; Aricó, E.; Linardi, M. New electrocatalysts for electro-oxidation of methanol prepared by Bönemann's method. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 22, (2004), 93.
49. Moraes, M.A.B.; Trasferetti, B.C.; Rouxinol, F.P.; Landers, R. Molybdenum oxide thin films obtained by hot-filament metal oxide deposition technique. *Chemical Materials*, 16, (2004), 513.
50. Padilha, J.C.; Martini, E.M.A.; Brum, C.; Souza, M.O.; Souza, R.F. Study of molybdenum electrodes for hydrogen evolution reaction. *Journal of Power Sources*, 194, (2009), 482.
51. Wu, Y.M.; Li, W.S.; Lu, J.; Du, J.H.; Lu, D.S.; Fu, J.M. Electrocatalytic oxidation of small organic molecules on polyaniline-Pt-H_xMoO₃. *Journal of Power Sources*, 145, (2005), 286.
52. Walker, J.D.; Khatri, H.; Ranjan, V.; Li, J.; Collins, R.W.; Marsillac, S. Electronic and structural properties of molybdenum thin films as determined by real-time spectroscopic ellipsometry. *Applied Physics Letters*, 94, (2009), 141908-1.
53. Oliveira Neto, A.; Perez, J.; Napporn, W.T.; Ticianelli, E.A.; Gonzalez, E.R. Electrocatalytic oxidation of methanol: Study with Pt:Mo dispersed catalysts. *Journal of The Brazilian Chemical Society*, 11, 1, (2000), 39.
54. Song, C.; Khanfar, M.; Pickup, P.G. Mo oxide modified catalysts for direct methanol,

- formaldehyde and formic acid fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36, (2006), 339.
55. Dos Anjos, D.M.; Kokoh, K.B., Léger, J.M.; Andrade, A.R.; Olivi P. Electrocatalytic oxidation of ethanol on Pt-Mo bimetallic electrodes in acid medium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36, (2006), 1391.
56. Shropshire, J. A. Catalysis of Electrochemical Oxidation of Formaldehyde and Methanol by Molybdates. *Journal of The Electrochemical Society*, 112, 5, (1965), 465.
57. Greenwood, N.N.; Earnshaw, W.A. *Chemistry of the elements*. New York: Elsevier, (1997).
58. Lebedeva, N.P.; Janssen, G.J.M. On the preparation and stability of bimetallic PtMo/C anodes for proton-exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51, (2005), 29.
59. Grgur, B.N.; Markovic, N.M.; Ross, P.N. Electrooxidation of H₂, CO, and H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt₇₀Mo₃₀ bulk alloy electrode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102, (1998), 2494.
60. Grgur, B.N.; Zhuang, G.; Markovic, N.M.; Ross, P.N. Electrooxidation of H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt₇₅Mo₂₅ alloy surface *The Journal of Physical Chemistry B*, 101, (1997), 3910.
61. Russell, A.E.; Ball, S.C.; Maniguet, S.; Thompsett, D. Unravelling the complexities of CO₂ tolerance at PtRu/C and PtMo/C. *Journal of Power Sources*, 171, (2007), 72.
62. Zhang, H.; Wang, Y.; Fachini, E.R.; Cabrera, C.R. Electrochemically codeposited platinum/molybdenum oxide electrode for catalytic oxidation of methanol in acid solution. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2, 9, (1999), 437.
63. Ordóñez, L.C.; Roquero, P.; Sebastian, P.J.; Ramírez, J. Carbon-supported platinum-molybdenum electro-catalysts for methanol oxidation. *Catalysis Today*, 107-108, (2005), 46.

-
64. Oliveira Neto, A.; Franco, E.G.; Aricó, E.; Linardi, M.; Gonzalez, E.R. Electro-oxidation of methanol and ethanol on Pt-Ru/C and Pt-Ru-Mo/C electrocatalysts prepared by Bönemann's method. *Journal of The European Ceramic Society*, 23, (2003), 2987.
65. Tsiouvaras, N.; Martínez-Huerta, M.V.; Moliner, R.; Lázaro, M.J.; Rodríguez, J.L.; Pastor, E.; Peña, M.A.; Fierro, J.L.G. CO tolerant PtRu-MoO_x nanoparticles supported on carbon nanofibers for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 186, (2009), 299.
66. Wang, Y.; Fachini, E.R.; Cruz, G.; Zhu, Y.; Ishikawa, Y.; Colucci, J.A.; Cabrera, C.R. Effect of surface composition of electrochemically codeposited platinum/molibdenum oxide on methanol oxidation. *Journal of The Electrochemical Society*, 148, 3, (2001), C222.
67. Li, W.S.; Tian, L.P.; Huang, Q.M.; Li, H.; Chen, H.Y.; Lian, X.P. Catalytic oxidation of methanol on molybdate-modified platinum electrode in sulfuric acid solution. *Journal of Power Sources*, 104, (2002), 281.
68. Wang, Z.B.; Yin, G.P.; Lin, Y.G. Synthesis and characterization of PtRuMo/C nanoparticle electrocatalyst for direct ethanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 170, (2007), 242.
69. Nakajima, H.; Kita, H. The role of surface molybdenum species in methanol oxidation on the platinum electrode. *Electrochimica Acta*, 35, 5, (1990), 849.
70. Breiter, M.W. Role of adsorbed species for the anodic oxidation on platinum in acidic electrolytes. *Discussions of the Faraday Society*, 45, (1968), 79.
71. Samjeské, G.; Wang, H.; Löffler, T.; Baltruschat, H. CO and methanol oxidation at Pt-electrodes modified by Mo. *Electrochimica Acta*, 47, (2002), 3681.
72. Huang, T.; Zhuang, J.; Yu, A. Eletro-oxidation of methanol on co-deposited Pt-MoO_x

- prepared by cyclic voltammetry with different scanning potential ranges. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39, (2009), 1053.
73. Márquez-Navarro, Y.; Galicia, L.; Lara, V.H.; Angel, G.D. Bi and three-metallic electrocatalysts preparation for methanol oxidation. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 52, 1, (2008), 67.
74. Gojkovic, S.L.; Tripkovic, A.V.; Stevanovic, R.M.; Krstajic, N.V. High activity of Pt₄Mo alloy for the electrochemical oxidation of formic acid. *Langmuir*, 23, (2007), 12760.
75. Mikhailova, A.A.; Pasynskii, A.A.; Dobrokhotova, Z.V.; Grinberg, V.A.; Khazova, O.A. CO oxidation at platinum-molybdenum electrodes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 44, 3, (2008), 303.
76. Mukerjee, S.; Urian, R.C. Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 47, (2002), 3219.
77. Roquero, P.; Ordóñez, L.C.; Herrera, O.; Ugalde, O.; Ramírez, J. Synthesis and characterization of carbon-supported platinum-molybdenum and platinum-tungsten catalysts for methanol oxidation in direct alcohol fuel cells. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5, 1, (2007), A99.
78. Pechini, M.P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coated method using the same to form a capacitor. U.S. Patent 3-330-697, 11 July 1967.
79. Liu, W.; Farrington, G.C.; Chaput, F.; Dunn, B. Synthesis and electrochemical studies of spinel phase LiMn₂O₄ cathode materials prepared by the pechini process. *Journal of The Electrochemical Society*, 143, 3, (1996), 879.
80. Olivi, P.; Pereira, E.C.; De Andrade, A.R. Characterisation of DSA((R))-type coatings

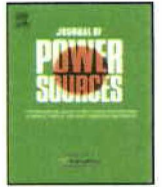
- with nominal composition $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ prepared via a polymeric precursor. *Electrochimica Acta*, 47, (2001), 913.
81. AZÁROFF, L.V. Elements of x-ray crystallography. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968.
82. Forti, J.C.; Olivi, P.; De Andrade, A.R. Characterisation of DSA –type coatings with nominal composition $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ prepared via polymeric precursor. *Electrochimica Acta*, 47, (2001), 913.
83. Garavaglia, R.; Mari, C.M.; Trasatti, S. Physicochemical characterization of Co_3O_4 prepared by thermal decomposition.II: Response to solution pH. *Surface Technology*, 23, (1984), 41.
84. Pozio, A.; De Francesco, M.; Cemmi, A.; Cardellini, F.; Giorgi, L. Comparison of high surface Pt/C catalyst by cyclic voltammetry. *Journal of Power Sources*, 105, (2002), 13.
85. Wang, Z.B.; Wang, X.P.; Zuo, P.J.; Yang, B.Q.; Yin, G.P.; Feng, X.P. Investigation of the performance decay of anodic PtRu catalyst with working time of direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 181, (2008), 93.
86. Franco, E.G.; Oliveira Neto, A.; Linardi, M.; Aricó, E. Synthesis of electrocatalysts by Bönemann's method for the oxidation of methanol and the mixture H_2/CO in a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 13, 4, (2002), 516.
87. Santiago, E.I.; Camara, G.A.; Ticianelli, E. A. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method. *Electrochimica Acta*, 48, (2003), 3527.
88. Ordóñez, L.C.; Roquero, P.; Sebastian, P.J.; Ramírez, J. CO oxidation on carbon-supported PtMo electrocatalysts: Effect of the platinum particle size. *International*

- Journal of Hydrogen Energy, 32, (2007), 3147.
89. Oliveira Neto, A.; Giz, M.J.; Perez, J.; Ticianelli, E.A.; Gonzales, E.R. The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area carbon. *Journal of the electrochemical society*, 149, 3, (2002), A272.
90. Kinoshita, K. Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 137, 3, (1990), 845.
91. Min, M.; Cho, J.; Cho, K.; Kim, H. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. *Electrochimica Acta*, 45, (2000), 4211.
92. Geniès, L.; Faure, R.; Durand, R. Electrochemical reduction of oxygen on platinum nanoparticles in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 44, (1998), 1317.
93. Watanabe, M.; Sei, H.; Stonehart, P. The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 261, (1989), 375.
94. Takasu, Y.; Fujii, F.; Yasuda, K.; Iwanaga, Y.; Matsuda, Y. Electrocatalytic properties of ultrafine platinum particles for hydrogen electrode reaction in an aqueous-solution of sulfuric acid. *Electrochimica Acta*, 34, (1989), 453.
95. Antonili, E. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells. *Journal of Materials Science*, 38, (2003), 2995.
96. Benker, N.; Roth, C.; Mazurek, M.; Fuess, H. Synthesis and characterization of ternary Pt/Ru/Mo catalysts for the anode of the PEM fuel cell. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 9, (2006), 121.
97. Zhou, W.; Zhou, Z.; Song, S.; Li, W.; Sun, G.; Tsiakaras, P.; Xin, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46, (2003), 273.
98. Ioroi, T.; Akita, T.; Yamazaki, S.I.; Siroma, Z.; Fujiwara, N.; Yasuda, K. Comparative

- study of carbon-supported Pt/Mo-oxide and PtRu for use as CO-tolerant anode catalysts. *Electrochimica Acta*, 52, (2006), 491.
99. Zhang, X.; Zhang, F.; Chan, K.Y. Synthesis of Pt-Ru-Mo ternary metal nanoparticles by microemulsions, their characterization and electrocatalytic properties. *Journal of Materials Science*, 39, (2004), 5845.
100. Pourbaix, M. *Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solution*. New York: Pergamon Press, 1966.
101. El Shayeb, H.A.; Abd El Wahab, F.M.; Abd El Meguid, E.A. Electrochemical behaviour of molybdenum electrodes in various aqueous and buffered solutions and their use in titrations. *British Corrosion Journal*, 36, 3, (2001), 215.
102. Spinacé, E.V.; Oliveira Neto, A.; Linardi, M. Electro-oxidation of ethanol on PtRu/C electrocatalysts prepared from $(\eta\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{Cl})\text{Pt}(\mu\text{Cl})_2\text{Ru}(\text{Cl})(\eta^3, \eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})$. *Journal of Power Sources*, 124, (2003), 426.
103. Profeti, L.P.R.; Simões, F.C.; Olivi, P.; Kokoh, K.B.; Coutanceau, C.; Léger, J.M.; Lamy, C. Application of Pt + RuO₂ catalysts prepared by thermal decomposition of polymeric precursors to DMFC. *Journal of Power Sources*, 158, (2006), 1195.
104. Spinacé, E.V.; Oliveira Neto, A.; Linardi, M. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles. *Journal of Power Sources*, 129, (2004), 121.
105. Papageorgopoulos, D.C.; Keijzer, M.; Bruijin, F.A. The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC anodes. *Electrochimica Acta*, 48, (2002), 197.
106. Jaksic, J.M.; Vracar, Lj.; Neophytides, S.G.; Zafeiratos, S.; Papakonstantinou, G.; Krstajic, N.V.; Jaksic, M.M. Structural effects on kinetic properties for hydrogen

- electrode reactions and CO tolerance along Mo-Pt phase diagram. *Surface Science*, 598, (2005), 156.
107. Lide, D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Cleveland: CRC Press, (2008/2009).
108. Lu, J.; Li, W.S.; Du, J.H.; Fu, J.M. Co-deposition of Pt-H_xMoO₃ and its catalysis on methanol oxidation in sulfuric acid solution. *Journal of New Materials for Electrochemical System*, 8, (2005), 5.
109. Cariati, F.; Bart, J.C.J.; Sgamellotti, A. Spectroscopic analysis of mixed valence molybdenum oxides. *Inorganica Chimica Acta*, 48, (1981), 97.
110. Shimoda, M.; Hirata, T.; Yagisawa, K.; Okochi, M.; Yoshikawa, A. Deconvolution of Mo 3d X-ray photoemission spectra γ -Mo₄O₁₁: agreement with prediction from bond length-bond strength relationships. *Journal of Materials Science Letters*, 8, (1989), 1089.
111. Baoxing, W.; Shaojun, D. Electrocatalytic properties of mixed-valence molybdenum oxide thin film modified microelectrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 379, (1994), 207.
112. Fleisch, T.H.; Zajac, G.W.; Schreiner, J.O. An XPS study of the UV photoreduction of transition and noble metal oxides. *Applied Surface Science*, 26, (1986), 488.
113. Gouérec, P.; Denis, M.C.; Guay, D.; Dodelet, J.P.; Schulz, R. High energy ballmilled Pt-Mo catalysts for polymer electrolyte fuel cells and their tolerance to CO. *Journal of The Electrochemical Society*, 147, 11, (2000), 3989.
114. Mukerjee, S.; Lee, S.J.; Ticianelli, E.A.; McBreen, J.; Grgur, B.N.; Markovic, N.M.; Ross, P.N.; Giallombardo, J.R.; De Castro, E.S. Investigation of enhanced CO tolerance in proton exchange membrane fuel cells by carbon supported PtMo alloy catalyst. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2, 1, (1999), 12.

115. Wang, Z.B.; Shao, Y.Y.; Zuo, P.J.; Wang, X.P.; Yin, G.P. Durability studies of unsupported Pt cathodic catalyst with working time of direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 185, (2008), 1066.
116. Haddad, N.; Bordes-Richard, E.; Barama, A. MoO_x-based catalysts for the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane to ethylene. Influence of vanadium and phosphorus on physicochemical and catalytic properties. *Catalysis Today*, 142, (2009), 215.
117. Morante-Catacora, T.Y.; Ishikawa, Y.; Cabrera, C.R.; Sequential electrodeposition of Mo at Pt and PtRu methanol oxidation catalyst particles on HOPG surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621, (2008), 103.
118. Bauer, A.; Gyenge, E.L.; Oloman, C.W. Direct methanol fuel cell with extended reaction zone anode: PtRu and PtRuMo supported on graphite felt. *Journal of Power Sources*, 167, (2007), 281.
119. Götz, M.; Wendt, H. Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas. *Eletochimica Acta*, 43, (1998), 3637.
120. Lima, A.; Coutanceau, C.; Léger, J.-M.; Lamy, C. Investigation of ternary catalysts for methanol electrooxidation. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, (2001), 379.



Short communication

Characterization and voltammetric behavior of $\text{Pt}_y\text{Mo}_z\text{O}_x/\text{C}$ electrodes prepared by the thermal decomposition of polymeric precursors

Ana C.R. Aguiar, Paulo Olivi*

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes 3900, CEP 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brazil

"Texto removido. Contém direitos autorais."