



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**FLAVIO VARGAS ANDRADE**

**ESTUDO DE ELETROCATALISADORES DE PtRu, PtRuRh e PtRuPd  
OBTIDOS POR MODIFICAÇÃO NO MÉTODO BOROHIDRETO DE SÓDIO  
PARA ELETRO-OXIDAÇÃO DE METANOL E ETANOL**

**BELÉM**

**2016**

**FLAVIO VARGAS ANDRADE**

**ESTUDO DE ELETROCATALISADORES DE PtRu, PtRuRh e PtRuPd  
OBTIDOS POR MODIFICAÇÃO NO MÉTODO BORO-HIDRETO DE SÓDIO  
PARA ELETRO-OXIDAÇÃO DE METANOL E ETANOL**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal do Pará, para obtenção do título de Doutor em Química

Orientador: Professor Dr. José Pio Iúdice de Souza

**BELÉM**

**2016**

**FLAVIO VARGAS ANDRADE**

**ESTUDO DE ELETROCATALISADORES DE PtRu, PtRuRh e PtRuPd  
OBTIDOS POR MODIFICAÇÃO NO MÉTODO BOROHIDRETO DE SÓDIO  
PARA ELETRO-OXIDAÇÃO DE METANOL E ETANOL**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal do Pará, para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Professor Dr. José Pio Lúdice de Souza

Data da Apresentação: 25/01/2016

Conceito: \_\_\_\_\_

**Banca Examinadora**

---

**Prof. Dr. José Pio Lúdice de Souza**  
**ICEN – UFPA – Orientador**

---

**Prof. Dr. José Carlos Cardoso Filho**  
**ITEC – UFPA - Membro**

---

**Prof. Dr. Adriano Caldeira Fernandes**  
**ICEN – UFPA - Membro**

---

**Prof. Dr. Antônio Cláudio Lima Moreira Bastos**  
**ICEN – UFPA - Membro**

---

**Prof. Dr. Eli Carlos Lisboa Ferreira**  
**SEDUC – PA - Membro**

*Aos meus pais, irmãos, e  
especialmente aos meus filhos,  
Mayara e Hugo*

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Pio Lúdice de Souza, pela paciência e oportunidade concedida para realizar o doutorado sob sua orientação.

A minha querida irmã Tânia e minhas sobrinhas Amanda e Larissa

À Vanessa Oliveira pela paciência e carinho.

À Universidade Federal do Pará pela infraestrutura e oportunidade

Aos professores José Roberto Zamian, Geraldo Narciso, Afonso Mendes, Carlos Emmerson, Eliomar do Carmo.

Aos amigos de laboratório: Fabrício Quadros, Walber Gomes, Deyse Modesto, Ricardo Reis, Luiz Kleber.

Aos amigos: Marconiel Silva, Hércio Ferreira, Tiago Freitas, Suellen Arruda, Rômulo Lima, Rômulo Oliveira, Marcos Allan, Flavio Willians, Anderson Cardoso, José Rodrigues, Antônio Claudio, Eli Carlos, Jorge Trindade, Elizabeth Rodrigues, Ana Áurea, Raimundo Elias, Dorsan Moraes

Ao Prof. Dr. Fábio Lima e Prof. Dr. Edson Ticianelli do IQSC – USP pelas medidas de DEMS on-line.

Ao técnico José Augusto, pelas medidas de Raios-X do IFSC – USP

Ao Prof. Dr. Marcelo Orlandi do IQ-UNESP pelas medidas de MET

## RESUMO

Eletrocatalisadores de PtRu, PtRuRh e PtRuPd suportados em carbono tem sido amplamente estudado para a eletro-oxidação de metanol e etanol. Dentre as diferentes possibilidades de preparo destes eletrocatalisadores está o método de redução por borohidreto de sódio. Para que a atividade catalítica seja otimizada, é necessário que o eletrocatalisador esteja distribuído uniformemente. Uma das possibilidades é o uso de sais precursores complexos, inclusive aqueles com ligante amina. O objetivo deste trabalho, foi verificar a influência da adição de uma solução de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) à solução dos precursores. Os eletrocatalisadores foram caracterizados fisicamente por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) e Difração de Raios-X (DRX). Para a caracterização eletroquímica, as técnicas de Voltametria Cíclica e Cronoamperometria foram utilizadas. Os resultados de EDX mostraram que as composições dos eletrocatalisadores ficaram muito próximas da composição nominal. O tamanho de cristalito e o parâmetro de rede obtidos por DRX apresentaram modificações com a alteração do método. Os resultados de MET mostram a distribuição mais homogênea de partículas nos eletrocatalisadores preparados com a adição de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $4 \text{ mol.L}^{-1}$  embora isto não seja determinante na atividade eletrocatalítica. Nos testes eletroquímicos, as correntes foram normalizadas pela carga de eletro-oxidação de uma monocamada de CO e pela atividade da massa de platina e desta forma comparadas. Os resultados de Voltametria Cíclica e Cronoamperometria mostraram diferentes atividades para a eletro-oxidação de metanol e etanol. Os resultados de DEMS para os eletrocatalisadores trimetálicos de PtRuRh e PtRuPd mostraram diferentes quantidades de produtos voláteis e desta forma foi possível estabelecer a ordem de atividade para estes eletrocatalisadores.

## ABSTRACT

PtRu, PtRuRh and PtRuPd electrocatalysts supported on carbon has been widely studied for electro-oxidation of methanol and ethanol. Among different possibilities of preparing these electrocatalysts is the method of reducing with sodium borohydride. For the catalytic activity is optimized, it is necessary that the electrocatalyst is distributed evenly. One possibility is the use of complex precursor salts, including those with amine linker. In this work, we tried to assess the effect of adding an ammonium hydroxide solution ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) the solution of precursors. The electrocatalysts were characterized physically by Transmission Electron Microscopy (TEM), Energy Dispersive X-ray (EDX) and X-ray diffraction (XRD). For the electrochemical characterization, the techniques of chronoamperometry and cyclic voltammetry were used. The results of EDX showed that the compositions of the electrocatalysts were very close to the nominal composition. The crystallite size and the lattice parameter obtained by XRD showed changes with the change of the method. The TEM results show a homogeneous distribution more particle on electrocatalysts preparations with the addition of  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution  $4 \text{ mol L}^{-1}$  although this is not be determinant in electrocatalytic activity. Nos electrochemical testicles, as chains were for standard electro-oxidation of CO and load monolayer for the mass activity and compared this way. The cyclic voltammetry and chronoamperometry results showed different activities paragraph an electro-oxidation of methanol and ethanol. The results of DEMS electrocatalysts trimetallic of PtRuRh and PtRuPd showed different amounts of products and volatile. This way possible and establish an activity order these electrocatalysts.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>FIGURA 1.</b> Esquema de uma célula a combustível a metanol.....	19
<b>FIGURA 2:</b> Mecanismo de Adsorção e desidrogenação de Metanol sobre eletrodos de Platina .....	20
<b>FIGURA 3:</b> Mecanismo detalhado para a eletro-oxidação de etanol sobre platina.....	24
<b>FIGURA 4:</b> Voltametria Cíclica do eletrodo de Pt/C 30 % ETEK em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Velocidade de Varredura: $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . A área hachurada é referente a oxidação de uma monocamada de CO para a determinação da área do eletrodo. ....	43
<b>FIGURA 5:</b> Esquema de funcionamento do equipamento DEMS.....	44
<b>FIGURA 6 –</b> Célula eletroquímica utilizada no equipamento DEMS.....	46
<b>FIGURA 7:</b> Padrões de Difração de Raios-X para os Eletrocatalisadores de PtRu sintetizados pelo método Borohidreto de Sódio e as suas modificações. A linha vertical corresponde ao ângulo teórico de Bragg para face cristalográfica (220) da Platina.....	49
<b>FIGURA 8:</b> Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão em baixa resolução para os Eletrocatalisadores de PtRu – BHN em diferentes regiões. ....	p.51
<b>FIGURA 9:</b> Histograma do Eletrocatalisador de PtRu BHN.....	p.52
<b>FIGURA 10:</b> Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão em baixa resolução para os Eletrocatalisadores de PtRu – MOD 4M em diferentes regiões.....	53
<b>FIGURA 11:</b> Histograma de Eletrocatalisadores de PtRu MOD 4M.....	54
<b>FIGURA 12:</b> Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtRu em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $20 \text{ mV/s}$ . As áreas hachuradas representam os picos de oxidação do CO para o cálculo dos fatores de normalização.....	55
<b>FIGURA 13:</b> Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores de Pt – ETEK e PtRu em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_3\text{COH}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $20 \text{ mV/s}$ . (A) Normalização por uma monocamada de CO. (B) Normalização por massa de Pt. ....	57
<b>FIGURA 14:</b> Curvas Cronoamperométricas para a eletro-oxidação de metanol: (A) PtRu; Correntes normalizadas pela eletro-oxidação de uma monocamada de CO. (B). Correntes normalizadas por massa de Pt .....	59

<b>FIGURA 15:</b> Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores de Pt – ETEK e PtRu em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{OH}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $20\text{mV/s}$ . (A) – Normalização por oxidação de uma monocamada de CO; (B) Normalização por massa de Platina.....	61
<b>FIGURA 16:</b> Curvas cronoamperométricas para a eletro-oxidação de etanol: (A) PtRu normalizado pela carga de eletro-oxidação de uma monocamada de CO; (B) PtRu normalizado por massa de Platina; .....	64
<b>FIGURA 17:</b> Padrões de Difração de Raios-X para os Eletrocatalisadores de PtRuRh sintetizados pelo método Borohidreto de Sódio e as suas modificações. A linha vertical corresponde ao ângulo teórico de Bragg para face cristalográfica (220) da Platina. ....	66
<b>FIGURA 18:</b> Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão em baixa resolução para os Eletrocatalisadores de PtRuRh BHN .....	68
<b>FIGURA 19:</b> Histograma de Eletrocatalisadores de PtRuRh BHN.....	69
<b>FIGURA 20:</b> Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão em baixa resolução para os Eletrocatalisadores de PtRuRh – MOD 4M.....	70
<b>FIGURA 21:</b> Histograma de Eletrocatalisadores de PtRuRh – MOD 4M .....	71
<b>FIGURA 22:</b> Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtRuRh em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $20\text{mV/s}$ . As áreas hachurada representam os picos de oxidação do CO para o cálculo dos fatores de normalização.....	72
<b>FIGURA 23:</b> Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores de Pt – ETEK e PtRuRh em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_3\text{COH}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $20\text{mV/s}$ .....	74
<b>FIGURA 24:</b> Curvas Cronoamperométricas para a eletro-oxidação de metanol sobre PtRuRh; (A) correntes normalizadas pela eletro-oxidação de uma monocamada de CO. (B) correntes normalizadas pela massa de Platina presente nos Eletrocatalisadores .....	76
<b>FIGURA 25:</b> Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores de Pt – ETEK e PtRuRh em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{OH}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $20\text{mV/s}$ . (A) – Normalização por oxidação de uma monocamada de CO; (B) Normalização por massa de Platina .....	77
<b>FIGURA 26:</b> Curvas Cronoamperométricas para a eletro-oxidação de etanol: (A) PtRuRh normalizado pela carga de eletro-oxidação de uma monocamada de CO; (B) PtRuRh normalizado por massa de Platina;.....	80
<b>FIGURA 27:</b> Padrões de difração de raios-X para os eletrocatalisadores de PtRuPd sintetizados pelo método borohidreto de sódio e as suas modificações. A linha vertical corresponde ao ângulo teórico de Bragg para face cristalográfica (220) da platina.....	81
<b>FIGURA 28:</b> Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtRuPd em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $20\text{mV/s}$ . As áreas hachuradas representam os picos de oxidação do CO para o cálculo dos fatores de normalização.....	83

<b>FIGURA 29:</b> Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores de Pt – ETEK e PtRuPd em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>3</sub> COH 0,5 mol L <sup>-1</sup> a 20mV/s.....	85
<b>FIGURA 30:</b> Curvas Cronoamperométricas para a eletro-oxidação de metanol: PtRuPd. Correntes normalizadas pela eletro-oxidação de uma monocamada de CO. ....	87
<b>FIGURA 31:</b> Sinais de corrente iônica obtidos por DEMS referentes aos voltamogramas cíclicos para os eletrodos de PtRuRh durante a eletro-oxidação de CO. Velocidade de varredura: 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	90
<b>FIGURA 32:</b> Sinais de corrente iônica obtidos por DEMS referentes aos voltamogramas cíclicos para os eletrodos de PtRuPd durante a eletro-oxidação de CO. Velocidade de varredura: 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	91
<b>FIGURA 33:</b> Sinais de corrente iônica m/z = 22 [(CO <sub>2</sub> ) <sup>2+</sup> ] e m/z = 29 [(COH) <sup>+</sup> ] obtidos por DEMS referentes aos voltamogramas cíclicos para os eletrodos de PtRuRh durante a eletro-oxidação de etanol. Velocidade de varredura: 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	92
<b>FIGURA 34:</b> Sinais de corrente iônica m/z = 22 [(CO <sub>2</sub> ) <sup>2+</sup> ] e m/z = 29 [(COH) <sup>+</sup> ] obtidos por DEMS referentes aos voltamogramas cíclicos para os eletrodos de PtRuPd durante a eletro-oxidação de etanol. Velocidade de varredura: 20 mV.s <sup>-1</sup> .....	93

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1:</b> Reagentes utilizados.....	35
<b>TABELA 2:</b> Condições Utilizadas para os experimentos eletroquímicos.....	41
<b>TABELA 3:</b> Siglas e denominações para os eletrocatalisadores.....	47
<b>TABELA 4:</b> Razão atômica (EDX) dos eletrocatalisadores.....	47
<b>TABELA 5:</b> Razão atômica (EDX), tamanho de cristalito (equação de Scherrer) e parâmetro de rede dos eletrocatalisadores.....	50
<b>TABELA 6:</b> Potenciais de início da oxidação para uma monocamada de CO para eletrocatalisadores de PtRu em solução 0,5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	56
<b>TABELA 7:</b> Potenciais de início da oxidação de metanol para os eletrocatalisadores de PtRu em solução 0,5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	58
<b>TABELA 8:</b> Potenciais de início da oxidação de Etanol para os eletrocatalisadores de PtRu em solução 0,5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	62
<b>TABELA 9:</b> Razão atômica (EDX), tamanho de cristalito (Equação de Scherrer) e parâmetro de rede dos eletrocatalisadores.....	67
<b>TABELA 10:</b> Potenciais de início da oxidação para a eletro-oxidação de uma monocamada de CO para eletrocatalisadores de PtRuRh em solução 0,5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	73
<b>TABELA 11:</b> Potenciais de início da oxidação de Metanol para os eletrocatalisadores de PtRuRh em solução 0,5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	75
<b>TABELA 12:</b> Potenciais de início da oxidação de Etanol para os eletrocatalisadores de PtRuRh em solução 0,5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	79
<b>TABELA 13:</b> Razão atômica (EDX), tamanho de cristalito (Equação de Scherrer) e parâmetro de rede dos eletrocatalisadores.....	82
<b>TABELA 14:</b> Potenciais de início da oxidação de etanol para eletrocatalisadores de PtRuPd em solução 0,5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	84
<b>TABELA 15:</b> Potenciais de início da oxidação de metanol para os eletrocatalisadores de PtRuPd em solução 0,5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	86
<b>TABELA 16:</b> Valores de intensidade normalizados para m/z = 22 e m/z =29..	94

## LISTA DE SÍMBOLOS

CaC: Célula a combustível  
CFC: Cúbica de face centrada  
CO: Monóxido de carbono  
CO<sub>2</sub>: Dióxido de carbono  
DEFC: Direct ethanol fuel cells  
DAFCs: Direct alcohol fuel cells  
DRX: Difração de raio X  
DEMS: Espectrometria de massas eletroquímica diferencial  
d : diâmetro médio das partículas  
EDX: Espectroscopia dispersiva de raio X  
ERH: Eletrodo reversível de hidrogênio  
Et-OH: Etanol  
K : Constante de proporcionalidade  
MEA: Membrana electrode assembly  
Met-OH: Metanol  
PEM: Membrana eletrólito polimérico  
PEMFC: Proton exchange membrane fuel cell  
pH: Potencial hidrogeniônico  
UFPA: Universidade Federal do Pará  
VC: Voltametria cíclica  
XANES: x-ray absorption near edge structure  
 $\beta$  : Largura à meia altura do pico  
 $\lambda$  : comprimento de onda da radiação

## Sumário

1- INTRODUÇÃO .....	14
2 – EXPERIMENTAL .....	35
2.1. Reagentes e Soluções .....	35
2.2. Síntese dos Eletrocatalisadores .....	36
2.3. Caracterização Física dos Eletrocatalisadores .....	37
2.4. Caracterização Eletroquímica dos Eletrocatalisadores .....	40
2.5 – Normalização das Áreas dos Eletrodos .....	42
3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	47
3.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).....	47
3.2 – Eletrocatalisadores de PtRu .....	49
3.2.1 – Difração de raios - X .....	49
3.2.2 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	51
3.2.3 – Determinação da Área Eletroquimicamente Ativa .....	55
3.2.4 – Voltametria Cíclica em Solução Ácida de Metanol.....	57
3.2.5 – Cronoamperometria em Solução Ácida de Metanol.....	59
3.2.6 - Voltametria Cíclica em Solução Ácida de Etanol.....	61
3.2.7 – Cronoamperometria em Solução Ácida de Etanol .....	64
3.3 – Eletrocatalisadores de PtRuRh .....	66
3.3.1 - Difração de Raios - X.....	66
3.3.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão para PtRuRh .....	68
3.3.3 - Determinação da Área Eletroquimicamente Ativa.....	72
3.3.4 – Voltametria Cíclica em Solução Ácida de Metanol.....	74
3.3.5 - Cronoamperometria em Solução Ácida de Metanol.....	76
3.3.6 – Voltametria Cíclica em Solução Ácida de Etanol .....	77
3.3.7 - Cronoamperometria em Solução Ácida de Etanol.....	80
3.4 – Eletrocatalisadores de PtRuPd .....	81
3.4.1 - Difração de Raios-X.....	81
3.4.2 – Determinação da Área Eletroquimicamente Ativa .....	85
3.4.3 - Voltametria em Solução Ácida de Metanol.....	85
3.4.4 – Cronoamperometria em Solução Ácida de Metanol.....	87
3.5 - Experimentos de DEMS para Eletrocatalisadores de PtRuRh e PtRuPd.....	89
4 – CONCLUSÃO .....	96
5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	98

## 1- INTRODUÇÃO

### 1.1 Importância do Tema – Células a Combustível

Nos últimos anos, a busca incessante por novas fontes de energia mostra resultados extremamente relevantes. Neste contexto as células a combustível (CaC), que são dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente a energia química de um combustível em energia elétrica, são apontados como fontes promissoras de energia elétrica (NAKAGAWA *et al.*, 2012).

A eficiência máxima de máquinas térmicas que operam em ciclo de Carnot é de aproximadamente 35% enquanto a eficiência máxima teórica de uma célula a combustível é de 83% (CHEN, 2003), o que justifica o grande interesse pelo estudo de células a combustível.

Entre os diferentes tipos de células a combustível, dar-se-á ênfase a células com membranas trocadoras de Prótons (PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell) devido as suas características que privilegiam a portabilidade e a temperatura de trabalho menor, porém com densidade de potência alta além de inicialização rápida do sistema. (VASQUEZ, 2007).

Em um arranjo simples, as células a combustível ácidas possuem dois eletrodos separados por um eletrólito. Desta forma um combustível (hidrogênio, metanol ou etanol) (TELIZ *et al.*, 2012) é oxidado no eletrodo negativo (ânodo) e ocorre a formação de prótons transportados pelo eletrólito (CIAPINA, 2010) e no eletrodo positivo (cátodo) o oxigênio, geralmente do ar, é reduzido no cátodo (YOUN *et al.*, 2011).

Estas células a combustível utilizam como eletrólito um tipo de membrana trocadora de prótons que consiste em um ácido polimérico com cadeia predominantemente constituída de carbono e flúor e adição de grupos sulfônicos que conduz prótons mas repele elétrons. A membrana é comercialmente denominada de Nafion® e é fabricada pela DuPont™ (VASQUEZ, 2007).

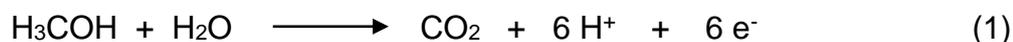
A presença de um eletrocatalisador é necessária para que haja a oxidação do combustível (hidrogênio, metanol ou etanol) ou redução do oxigênio. Neste âmbito, a platina é o eletrocatalisador mais usado em células a combustível tipo PMEFC. Devido ao alto custo da platina, este metal é disperso em carbono de alta área superficial como nanopartículas.

Atualmente, a preocupação com o aquecimento global faz com que o surgimento de novas tecnologias seja influenciado por esta preocupação. Neste contexto, o apelo pelo uso de um combustível limpo, faz do gás hidrogênio um excelente candidato para o uso em células a combustível.

Problemas relacionados ao armazenamento e transporte seguro do hidrogênio carecem de resolução e, portanto, o uso de combustível líquido que produzisse hidrogênio *in situ* proveniente de reforma seria mais adequado (FERREIRA et al., 2010).

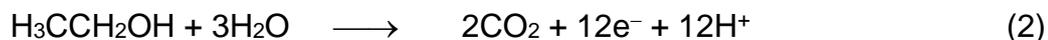
Os álcoois, como por exemplo metanol e etanol, apresentam alta solubilidade em água, fácil armazenamento e transporte, custo de produção relativamente baixo e, portanto, são alternativas interessantes frente ao hidrogênio para uso em células a combustível. A alta densidade de energia produzida durante o processo de oxidação dos álcoois faz com que estes combustíveis sejam vistos como promissores para o uso nas células a combustível

A reação de oxidação do metanol gera 6 elétrons por molécula, como representado abaixo:



O metanol apresenta um problema indesejável que é o efeito crossover, que consiste na passagem do metanol diretamente para o cátodo fazendo com que haja perda de corrente na célula (YOUN *et al.*, 2011). Outro problema pertinente, é devido a formação de intermediários que ocupam os sítios eletrocatalíticos fazendo com que haja a diminuição do potencial da célula.

Para a eletro-oxidação do etanol, o processo envolve 12 elétrons por molécula como mostrado abaixo:



Devido a isto, a eletro-oxidação de etanol é objeto de estudo pois a densidade de energia envolvida é maior que nos processos que envolvem hidrogênio e metanol, com a vantagem da fácil obtenção de etanol, além de menor toxicidade quando comparado ao metanol.

Uma das maneiras de tentar minimizar a formação de intermediários estáveis é o uso de um segundo metal ou terceiro metal ligado à platina. Estudos de XANES (LIMA; GONZALEZ, 2008) mostram que catalisadores de PtRu são mais ativos para a eletro-oxidação de metanol devido à mudança no centro da banda *d* da platina o que facilita a formação de espécies oxigenadas e consequentemente enfraquece a adsorção de espécies estáveis especialmente CO sobre a platina. Esta ideia pode ser estendida para a eletro-oxidação de etanol.

A inserção de um terceiro metal como Rh ou Pd gera um efeito de sinergia o que pode evidentemente melhorar a atividade eletrocatalítica além de diminuir o envenenamento da platina e diminuir o potencial de oxidação dos intermediários estáveis.

Os Eletrocatalisadores utilizados em células a combustíveis são do tipo suportados em carbono de alta área, normalmente o Carbono Vulcan<sup>®</sup>XC-72R de área 270 m<sup>2</sup>. g<sup>-1</sup> o que facilita a dispersão do metal sobre o suporte e consequentemente, diminui a quantidade de metal empregado.

Para a síntese dos eletrocatalisadores, há vários métodos de preparação (COUTANCEAU et al., 2008), cujo princípio é reduzir os metais de interesse a partir dos respectivos sais precursores sobre o Carbono Vulcan<sup>®</sup>. Entre eles, a redução dos metais por etileno-glicol, ácido fórmico, impregnação e borohidreto de sódio.

Neste trabalho, o método de redução por borohidreto de sódio, que consiste na adição paulatina de uma solução deste reagente aos sais precursores de Platina, Rutênio, Paládio e Ródio apresenta vantagens relacionadas principalmente a facilidade de preparação do eletrocatalisador e distribuição homogênea das partículas sobre o suporte (HYUN et al., 2008)

WALBER et. al., 2013, mostrou que a adição gota a gota altera a atividade eletrocatalítica quando comparada a adição rápida de uma solução de borohidreto de sódio. Segundo estes autores, a alteração no tamanho médio de cristalito está relacionada com a maneira que o agente redutor borohidreto de sódio é adicionado assim como a sua razão molar em relação aos sais precursores.

Para a otimização da atividade eletrocatalítica, é necessário que o eletrocatalisador esteja distribuído uniformemente (JIANG et al., 2007). Uma das possibilidades é o uso de sais precursores complexos, inclusive aqueles com ligante amina (TAKASU et al., 2001). Estudos feitos com eletrocatalisadores de PtRu mostraram que há melhora significativa ao usar um agente complexante (KAWAGUCHI et al., 2006).

Desta forma, o método de preparo do eletrocatalisador pode influenciar de forma positiva na distribuição das nanopartículas e o grau de liga o que implica em alteração da atividade eletrocatalítica. A proposta deste trabalho é investigar a adição do ligante amina à solução dos sais precursores antes da adição de  $\text{NaBH}_4$  e suas implicações nas propriedades dos eletrocatalisadores de PtRu, PtRuRh, PtRuPd

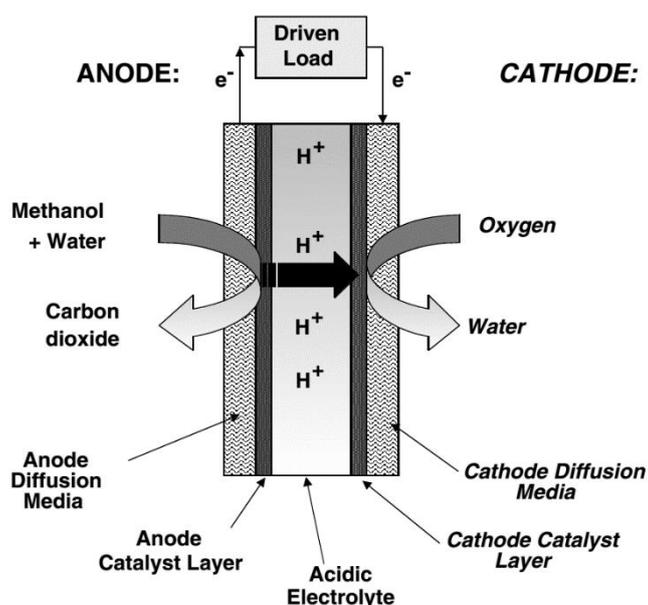
## 1.2 - Revisão da Literatura

### 1.2.1 - Células a Combustível de Álcool Direto (DAFC)

Grande parte da energia gerada atualmente provém de fontes de energia como combustíveis fósseis (REF) e como consequência há o aumento na emissão de gases que contribuem de forma significativa para o aumento do efeito estufa.

As células a combustível de álcool direto baseadas em membranas trocadoras de prótons podem apresentar grande densidade de energia e, portanto, o uso em fontes portáteis de energia é desejável (JURZINSKY et al., 2015). Outro fato que justifica o desenvolvimento deste tipo de célula é a existência de uma infraestrutura de distribuição destes combustíveis (WALBER et al., 2013).

A Figura 1, mostra o esquema de uma típica célula a combustível.



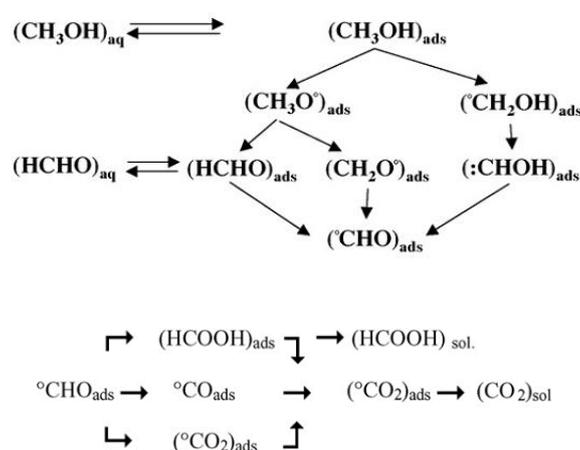
**FIGURA 1.** Esquema de uma célula a combustível a metanol (HOGARTH, 2003)

A Figura 1 mostra o funcionamento típico de uma célula a combustível a álcool direto. Embora a figura mostre o funcionamento com metanol, a célula a etanol apresenta funcionamento análogo. A presença da camada catalítica é fundamental para a eletro-oxidação dos álcoois.

As camadas catalíticas anódica e catódica apresentam os metais suportados em carbono de alta área. Na camada anódica, ocorre a eletro-oxidação dos álcoois. O estado-da-arte para a eletro-oxidação dos álcoois seria a conversão direta para dióxido de carbono. Infelizmente, na prática o processo não ocorre desta forma como será exposto a seguir.

### 1.2.2 – Cinética de eletro-oxidação de Metanol

A eletro-oxidação do metanol sobre platina é objeto de estudo há vários anos. Sabe-se que este metal nobre apresenta alta atividade inicial para a eletro-oxidação de metanol, porém a formação de intermediários fortemente adsorvidos dificulta o processo (HOGARTH, 2003). Sobre platina lisa, o seguinte mecanismo de eletro-oxidação do metanol está resumido na Figura 2:



**FIGURA 2:** Mecanismo de Adsorção e desidrogenação de Metanol sobre eletrodos de Platina (COUTANCEAU et al., 2008).

A cinética de eletro-oxidação de metanol é lenta. A presença de monóxido de carbono (CO) fortemente adsorvido é um dos grandes desafios a serem superados em eletrocatalise. Desta forma, o desempenho de uma célula a combustível a metanol direto (DMFC) é limitado, principalmente a baixas temperaturas de operação (BERGAMASKI, 2005).

Um outro fator que contribui de forma significativamente negativa é a alta permeabilidade do metanol pela membrana de nafion<sup>®</sup> que conseqüentemente despolariza o cátodo da célula. (HEINZEL; BARRAGÁN, 1999). A busca por materiais mais ativos para a eletro-oxidação de metanol é alvo de várias pesquisas.

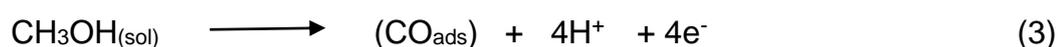
Dentre as possibilidades, há a adição de outro metal menos nobre que a platina como rutênio (WALBER et al., 2013), (JEON; MCGINN, 2009), (BAENAMONCADA et al., 2014), (WANG et al., 2013), estanho (LÓPEZ-SUÁREZ et al., 2014), (ANTOLINI; GONZALEZ, 2011), (TSIAKARAS, 2007), (STEVANOVIĆ et al., 2011), ródio (LIMA et al., 2008), (BACH DELPEUCH et al., 2016) que faz com que haja a formação de espécies oxigenadas em potenciais menores o que conseqüentemente promove a oxidação do monóxido de carbono.

Em baixos potenciais, sobre platina, há a adsorção competitiva entre hidrogênio e metanol. Na região de dupla camada, há adsorção física do metanol o qual desloca moléculas de água, para posteriormente haver adsorção química. Em potenciais elevados, a água produz espécies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  que inibe a adsorção de metanol, porém facilita a oxidação de moléculas de monóxido de carbono.

A adição de rutênio à platina é uma forma de aumentar a tolerância do catalisador a presença de monóxido de carbono. Este aumento promotor na atividade do catalisador é atribuído ao efeito eletrônico e ao mecanismo bifuncional.

O efeito eletrônico é o deslocamento do centro da banda *d* da platina e é uma medida de adsorção de um adsorbato. Quanto maior a energia do centro da banda *d* da platina, maior será a interação Pt-CO (WALBER et al., 2013) (MAILLARD et al., 2004). Em ligas PtRu, este segundo metal ligado à platina, desloca o centro da banda *d* o que diminui a energia de adsorção da molécula de monóxido de carbono sobre a platina (CAMARA; LIMA; IWASITA, 2004).

No mecanismo bifuncional, as espécies reagentes (hidrogênio, metanol ou etanol) e o contaminante se adsorve preferencialmente sobre a platina (GOMES; VALENTE; SOUZA, 2013) e o outro metal menos nobre, como o rutênio, produz espécies oxigenadas que promovem a oxidação do contaminante através do mecanismo catalítico Langmuir-Hinshelwood. O mecanismo bifuncional é descrito a seguir: (GASTEIGER et al., 1993)



A equação número 3 é a etapa de adsorção do metanol sobre platina ou rutênio. Há a formação de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  em ambos os metais. Posteriormente há a formação de espécies OH devido a dissociação da água.



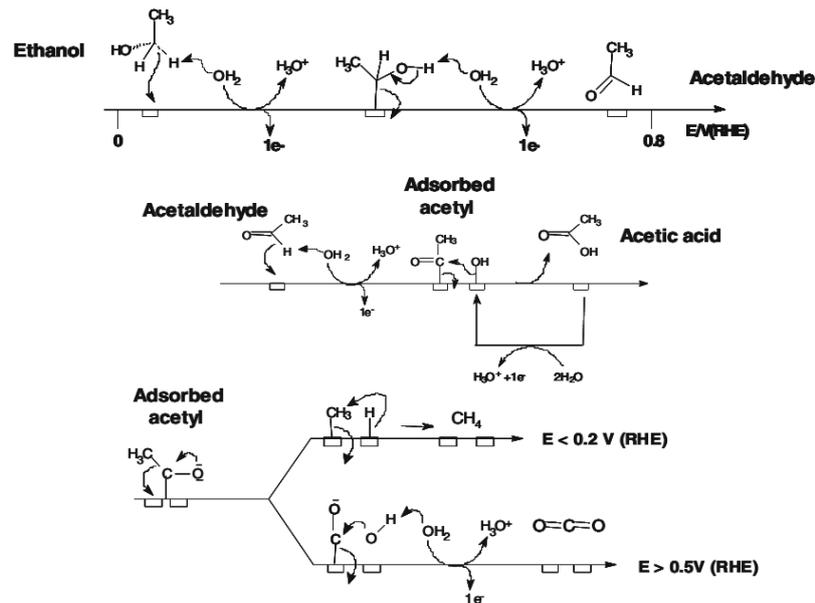
Como mencionado anteriormente, pelo mecanismo Langmuir-Hinshelwood, há a seguinte reação que envolve as espécies adsorvidas sobre os metais:



### 1.2.3 – Cinética de eletro-oxidação de Etanol

A alta densidade de energia (12 elétrons por molécula) durante o processo de eletro-oxidação do etanol faz deste álcool um candidato promissor para a substituição do metanol em células a combustíveis de álcool direto. Entre as vantagens em relação ao metanol estão a menor permeabilidade deste álcool sobre a membrana de nafion<sup>®</sup> além do apelo ambiental devido a menor toxicidade do etanol. (ANTOLINI, 2007).

Assim como a eletro-oxidação de metanol, há a presença de intermediários fortemente adsorvidos e a elucidação do mecanismo de eletro-oxidação de etanol é objeto de vários estudos. A quebra da ligação C-C é uma etapa complicada do mecanismo da reação (FRIEDL; STIMMING, 2013) e há a formação de intermediários como mostrado no mecanismo proposto por Lamy apresentado na Figura 3.



**FIGURA 3:** Mecanismo detalhado para a eletro-oxidação de etanol sobre platina (COUTANCEAU; LEGER; LAMY, 2006)

Devido à formação de intermediários, como o acetil e o monóxido de carbono, acetaldeído e o ácido acético podem ser formados, porém o potencial da célula diminui pois há menor disponibilidade de sítios eletrocatalíticos disponíveis para a eletro-oxidação do etanol devido a formação destes intermediários. (WANG; JUSYS; BEHM, 2004) afirma que há a presença de monóxido de carbono adsorvido, acetaldeído e ácido acético sobre platina e estes produtos foram identificados usando DEMS – Differential Electrochemistry Mass Spectroscopy, FTIR – Fourier Transformed Infra Red, fato que corrobora o mecanismo proposto por Lamy em 2006 e representado na Figura 3.

O monóxido de carbono é um adsorbato comum nas reações de oxidação de álcoois e há concordância que esta molécula é o principal veneno catalítico. A utilização de etanol marcado isotopicamente permitiu diferenciar a origem do dióxido de carbono formado (WILLSAU; HEITBAUM, 1985), (SHAO; ADZIC, 2005).

Em estudos usando FTIR, (CAMARA; LIMA; IWASITA, 2004) mostrou que acetaldeído, ácido acético e dióxido de carbono foram detectados em ligas de PtRu, porém a quantidade de produtos detectados está relacionada com a quantidade de rutênio na liga. Para estes autores, a eletro-oxidação de etanol sobre PtRu é favorecida por uma quantidade ótima de rutênio na liga.

#### 1.2.4 – Eletrocatalisadores para eletro-oxidação de metanol e etanol

Em inúmeros trabalhos na literatura há a menção a atividade catalítica da platina. Porém, sabe-se que infelizmente, como mencionado anteriormente, há a formação de intermediários indesejados que afetam de forma direta o processo de eletro-oxidação dos álcoois sobre platina. Desta forma, é necessário o uso de eletrocatalisadores tolerantes a estes intermediários.

Para o uso em células a metanol, catalisadores binários e ternários são objetos de estudos. (HOFFMAN, 1982) menciona o uso de eletrocatalisadores de PtRu que apresentam tolerância para o monóxido de carbono fortemente adsorvido na eletro-oxidação de metanol.

Eletrocatalisadores de PtRu não suportados (GASTEIGER et al., 1993) foram estudados e verificou-se que a eletro-oxidação do metanol é atribuída ao mecanismo bifuncional descrito anteriormente. Neste mesmo trabalho, foi encontrada como quantidade “ótima”, a composição de liga PtRu com 10% de rutênio pois como o metanol se adsorve sobre a platina, há a produção de intermediários neste processo de eletro-oxidação que é catalisado por oxigênio presente nos átomos de rutênio.

Em contrapartida, ao usar catalisadores suportados de PtRu em carbono (RADMILOVIC; GASTEIGER; ROSS, 1995) mostraram que a atividade catalítica é eficiente para teores de Pt entre 20% a 60%. Neste mesmo trabalho, verificou-se que o tamanho de partículas é da ordem de 2 nm a 3 nm sendo que átomos de rutênio oferecem pouca influência no tamanho de partícula. O efeito da mobilidade da molécula de monóxido de carbono sobre platina é interessante pois em nanopartículas menores que 2 nm este efeito não é pronunciado (MAILLARD et al., 2004).

O efeito do tamanho de partículas para eletrocatalisadores de Pt<sub>50</sub>Ru<sub>50</sub> sugere que a área do eletrocatalisador apresenta papel determinante, assim como o grau de liga e os planos cristalográficos presentes na superfície do eletrocatalisador (TAKASU et al., 2001). Esta afirmação concorda com trabalho posterior deste mesmo autor (TAKASU et al., 2003) que mostra a relação entre a área específica do eletrocatalisador com o tamanho de partículas.

O uso de catalisadores ternários é justificado pelo efeito de sinergia destes elementos ao favorecer a eletro-oxidação de metanol. Ligas de PtRuRh (KAWAGUCHI et al., 2006) foram estudadas para células alimentadas por metanol que operam entre 20 °C a 60 °C. Neste trabalho, verifica-se forte dependência em relação à temperatura o que resulta em eletrocatalisadores com alta atividade e baixo teor de ródio a 25 °C, temperatura próxima em que os experimentos deste trabalho foram realizados.

Ligas ternárias de PtNiCr mostram que existe um efeito catalítico (JEON; ZHANG; MCGINN, 2009), porém este efeito depende do método de síntese do eletrocatalisador, o que será discutido posteriormente. Ligas de PtRuMo (MARTÍNEZ-HUERTA et al., 2010) apresentam alta atividade para a eletro-oxidação de monóxido de carbono, porém o elemento molibdênio sofre dissolução no eletrólito o que inviabiliza o uso por períodos prolongados.

Estudos realizados com paládio (WU et al., 2013) como core-shell mostram uma boa tolerância ao envenenamento da superfície durante a eletro-oxidação de metanol.

Trabalhos que enfatizam o aprimoramento do suporte são bastante estudados. O uso de carbono mesoporoso (BRUNO et al., 2015); (DONG et al., 2014), principalmente em eletrocatalisadores de PtRu é uma possibilidade a ser levada em consideração, assim como o uso de nanotubos de carbono (CHENG; JIANG, 2013).

Os eletrocatalisadores para a eletro-oxidação de etanol são estudados há bastante tempo. Desde o trabalho de eletro-oxidação de etanol sobre platina, com o uso de etanol marcado isotopicamente (WILLSAU; HEITBAUM, 1985), a elucidação do mecanismo desta reação recebeu grandes avanços.

Eletrocatalisadores de Pt, Rh, PtRh (DE SOUZA et al., 2002) foram estudados utilizando as técnicas de DEMS – Differential Electrochemical Mass Spectroscopy e FTIR – In situ Infrared Spectroscopy e mostraram alta seletividade para a produção de CO<sub>2</sub> sobre o acetaldeído porém somente com baixos teores de ródio na liga há correntes eletroquímicas similares a platina pura.

A influência da composição do catalisador foi investigada por (CAMARA; LIMA; IWASITA, 2004) que mostraram que a composição ótima de um a eletro-oxidação de etanol em PtRu é de 60:40. Maiores teores de rutênio na liga inibem a adsorção dissociativa do etanol. Porém menores teores de rutênio inibem a eletro-oxidação para CO<sub>2</sub>.

Eletrocatalisadores de PtSn (CHETTY; SCOTT, 2007) foram investigados e apresentaram alta atividade, seguida por PtRu para eletro-oxidação de etanol. Diferentes composições entre as quais PtSn, PtW, PtPd, PtRu (TSIAKARAS, 2007) foram investigadas e mostraram grande atividades para eletrocatalisadores de PtSn.

Em trabalhos que envolvem XANES (X-Ray absorption near-edge structure) (LIMA; GONZALEZ, 2008) mostraram que a presença de Ru ou Rh em liga com a platina há a redução da vacância da banda 5*d* da platina e desta forma menor formação de óxidos o que imediatamente implica na diminuição da força de ligação dos intermediários com a platina o que conseqüentemente favorece o processo de eletro-oxidação da molécula de monóxido de carbono.

O tamanho de cristalito influencia diretamente a reação de eletro-oxidação de etanol (LIMA et al., 2008). Os autores mostraram que eletrocatalisadores de PtRh com menor tamanho de cristalitos promovem a eletro-oxidação de etanol devido à quebra da ligação C-C realizada por átomos de ródio.

Eletrocatalisadores trimetálicos de PtRuMo (GARCÍA et al., 2012) foram investigados e comparados com PtRu. Os resultados mostraram que não houve dissolução do molibdênio como exposto anteriormente para a eletro-oxidação de metanol. Os autores sugerem que este eletrocatalisador trimetálico apresenta alta tolerância ao monóxido de carbono, porém há o favorecimento para a formação de ácido acético e acetaldeído.

Em um trabalho recente sobre Pt/C, Rh/C, Pt-SnO<sub>2</sub>; Pt-Rh-SnO<sub>2</sub> (BACH DELPEUCH et al., 2016) sugerem que a reação de eletro-oxidação ocorre de forma mais eficaz em eletrodos de Pt-SnO<sub>2</sub> e Pt-Rh-SnO<sub>2</sub> o que sugere maior produção de CO<sub>2</sub> durante a reação.

Pelo exposto, não há consenso para a escolha do eletrocatalisador “estado da arte” para a reação de eletro-oxidação de etanol. Há várias linhas de pesquisa que buscam melhorar a performance deste eletrocatalisadores, seja pela alteração no método de síntese, mudança no suporte, adição de terceiro ou quarto metal.

### 1.2.5 – Métodos de Síntese Para os Eletrocatalisadores

A preparação de eletrocatalisadores, em geral, é feita pelos seguintes métodos descritos a seguir (THOMPSETT, 2003):

1 - Impregnação: Neste método as soluções dos sais precursores são misturadas com suporte, no caso carbono vulcam, e depois submetidas a uma atmosfera redutora a altas temperaturas. Como vantagem, o metal é depositado no poro do carbono, porém em larga escala, há o problema da mistura do suporte com a solução de sais precursores

2- Troca iônica: É um método muito utilizado para catalisadores suportados com muitas trocas iônicas. Como inconveniente o carbono não absorve a carga de platina desejada e recomenda-se o prévio tratamento do carbono para evitar este problema o que faz surgir como consequência baixa resistência a corrosão do carbono.

3 – Precipitação – A grande maioria dos métodos reportados na literatura usam a reação de precipitação para o preparo de eletrocatalisadores. Este método é baseado na precipitação de espécies solúveis por transformação química. Isto pode ocorrer por mudança no pH ou o uso de algum agente redutor (ácido fórmico, formaldeído, álcool, hidrogênio).

### 1.2.6 Método de Síntese Via Borohidreto de Sódio

O método de redução via borohidreto de sódio é uma variação do método de precipitação química e consiste em adicionar de forma direta uma solução de borohidreto de sódio à solução dos sais precursores. Na literatura em geral, uma solução de concentração 0,2 mol.L de  $\text{NaBH}_4$  (JEON; MCGINN, 2009) é adicionada paulatinamente à solução dos sais precursores com o pH previamente ajustado para 8. No procedimento experimental, estas etapas serão mostradas.

De uma maneira abrangente, o método borohidreto de sódio é um método muito eficaz para preparação de eletrocatalisadores nanoparticulados. Em uma tentativa de aumentar a eficiência de dispersão das nanopartículas algumas modificações foram propostas por diferentes autores. WALBER et al., 2013 mostraram que existe o efeito da adição da solução de borohidreto de sódio sobre o tamanho de cristalitos. A concentração das soluções de  $\text{NaBH}_4$  também influencia diretamente o tamanho dos cristalitos obtidos.

Diferentes métodos de preparação foram comparados (CALDERÓN et al., 2015). Nesta investigação, o método borohidreto de sódio foi comparado com os métodos de redução via metanol e ácido fórmico, o qual a amostra ainda foi submetida a um fluxo de  $\text{N}_2/\text{O}_2$  por 30 minutos a 350 °C e para a síntese de eletrocatalisadores de PtRu. Os resultados mostraram alta atividade para os eletrocatalisadores de PtRu na eletro-oxidação de metanol obtidos pelo método ácido fórmico e isto foi atribuído a formação de óxido de rutênio formados durante o tratamento térmico.

Os eletrocatalisadores obtidos pelo método borohidreto de sódio exibem grande atividade, porém, experimentos realizados com DEMS mostraram baixa conversão para CO<sub>2</sub> quando comparados ao eletrocatalisador obtido por ácido fórmico. A razão deste efeito não ficou clara e pode estar relacionado com o tamanho de partículas.

Em outro trabalho (LIU et al., 2014) o método borohidreto de sódio foi modificado para assegurar maior performance eletrocatalítica. Os autores sugerem que o método borohidreto de sódio produz tamanho de partículas uniformes em com tamanhos menores o que favorece a atividade eletrocatalítica.

Uma outra possibilidade de alteração no método é o uso de sais complexos. Neste trabalho, (FARRELL; SEVONKAEV; GOIA, 2013) sintetizaram esferas de platina com tamanho na escala de nanômetros a partir do complexo [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>4+</sup> preparado *in situ* a partir da reação entre ácido hexacloroplatínico (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) e hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH). Para estes autores, o uso de sais complexos favorece a obtenção de esferas de platina com tamanhos homogêneos.

Em outra publicação, (LEELARUJI; HUNSOM, 2010) o uso de sais complexos de platina como o (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (hexacloroplatinato de amônio) pode favorecer a impregnação deste sal precursor no carbono utilizado como suporte no preparo de eletrocatalisadores de Pt/C. Em estudo comparativo, a atividade eletrocatalítica é similar ao eletrocatalisador de Pt/C preparado com ácido hexacloroplatínico. Isto pode ser atribuído ao método de redução por álcool utilizado neste trabalho.

Diante do exposto em parágrafos anteriores, o uso de sais complexos apresenta vantagens relacionadas principalmente à distribuição homogênea das nanopartículas. Neste trabalho o uso do método borohidreto de sódio sofrerá modificação com a adição de hidróxido de amônio. A platina apresenta grande afinidade pelo ligante amina o que é natural devido a amina ser um ligante forte (SHRIVER et al., [s.d.]). É de se esperar que os outros metais *d* utilizados neste trabalho (Ru, Rh, Pd) tenham comportamento análogo.

A síntese de eletrocatalisadores de PtRu com o método convencional de borohidreto de sódio será confrontada com eletrocatalisadores sintetizados com a modificação por adição de hidróxido de amônio. A influência da adição de ródio será investigada a fim de verificar o efeito da sinergia durante a alteração do método e por último a adição de paládio será verificada em substituição ao ródio na liga.

### 1.3 Objetivos

- Sintetizar eletrocatalisadores de PtRu, PtRuRh e PtRuPd pelo método borohidreto de sódio convencional e modificado
- Caracterizar os eletrocatalisadores fisicamente por difração de raios – X, energia dispersiva de raios – X e microscopia eletrônica de transmissão.
- Caracterizar e avaliar os eletrocatalisadores por técnicas como voltametria cíclica, cronoamperometria e espectrometria de massas eletroquímica diferencial.
- Correlacionar as propriedades eletroquímicas destes eletrocatalisadores com as alterações no método de síntese.

## 2 – EXPERIMENTAL

### 2.1. Reagentes e Soluções

As soluções utilizadas nestes experimentos foram preparadas com água obtida pelo sistema ELGA PURELAB HQ II (18,2 MΩ . cm<sup>-1</sup>). Os reagentes, todos de grau analítico, utilizados no preparo das soluções estão relacionados na Tabela 1.

**TABELA 1:** Reagentes utilizados.

Reagentes	Fórmula	Fabricantes
Hidróxido de Amônio	NH <sub>4</sub> OH	Synth
Alcool Metílico	H <sub>3</sub> COH	J. T. Baker
Ácido Hexacloroplatínico	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O	Vetec
Hidróxido de Sódio	NaOH	Nuclear
Álcool Etílico Absoluto	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	J.T. Baker
Álcool Isopropílico	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HCOH	J.T. Baker
Borohidreto de Sódio	NaBH <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich
Cloreto de Paládio	PdCl <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich
Cloreto de Rutênio	RuCl <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich
Cloreto de Ródio	RhCl <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich
Náfion	-(CF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -CF- (CF <sub>2</sub> )- SO <sub>3</sub> -	Sigma-Aldrich
Carbono Vulcan XC-72R		Cabot

## 2.2. Síntese dos Eletrocatalisadores

Os Eletrocatalisadores foram preparados com as mesmas cargas metálicas (30 % de metais em carbono). Pesou-se uma quantidade conhecida de Carbono Vulcan XC-72 fornecido pela Cabot Corporation com área de 270 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Tratou-se previamente este Carbono (CALDERÓN et al., 2015) com o objetivo de eliminar grupos funcionais alifáticos minimizando, desta forma, a possibilidade de efeitos indesejáveis ao eletrocatalisador (LEE; PARK; PARK, 2014).

Posteriormente, as soluções de sais precursores foram adicionadas ao Carbono Vulcan e reduzidas com Borohidreto de Sódio o qual foi o método escolhido para a síntese dos Eletrocatalisadores. Este método é amplamente utilizado devido ao menor tempo para síntese e a não exigência de condições experimentais sofisticadas (COLMATI et al., 2002). Consiste na adição paulatina de uma solução de NaBH<sub>4</sub> 0,2 mol.L<sup>-1</sup> à solução dos sais precursores.

Os Eletrocatalisadores de PtRu; PtRuRh; PtRuPd foram preparados, como mencionado acima, porém algumas alterações no método foram feitas para efeito comparativo. A adição de Hidróxido de Amônio antes do gotejamento de borohidreto de sódio possibilita a formação de complexos, em substituição aos íons Cl<sup>-</sup> na esfera de coordenação dos sais precursores e desta forma, durante o processo de redução há a possibilidade de favorecimento da distribuição de partículas sobre o suporte.

## 2.3. Caracterização Física dos Eletrocatalisadores

### 2.3.1. Energia Dispersiva de Raios – X (EDX)

A análise de EDX (Energia Dispersiva de Raios-X) é uma técnica que permite identificar e conhecer a composição do material em estudo. Para tanto a espécie em questão é bombardeada por um feixe de raios-X. Os elétrons então colidem com os átomos da própria espécie e ocasiona retirada deste elétron mais interno deixando uma espécie de vacância que é ocupada por um elétron exterior de elevada energia. No entanto, para haver esta ocupação é necessário que o elétron perda energia e isto ocorre na forma de emissão de raios-X.

Esta quantidade de energia depende do elemento e assim, medindo as quantidades de energias emitidas dos raios-X que estão sendo liberadas, é possível conhecer a identidade do átomo em questão e o espectro obtido de EDX é exibido para cada nível de energia e é característico para cada átomo.

Para a determinação das relações atômicas dos catalisadores fez-se uso de um equipamento de fluorescência da Shimadzu, modelo EDX-700, série Rayny, equipado com uma fonte de ródio.

### 2.3.2. Difração de Raios – X (DRX)

Todos os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X. Para tanto, utilizou-se um difratômetro universal de raios-X (Rigaku, modelo RU200B) com radiação de Raios-X proveniente de uma fonte de Cobre ( $K\alpha$ ) e  $\lambda = 1,5403$  Å. A corrente de saída foi de 100 mA e diferença de potencial de 50 KV em temperatura ambiente.

As regiões de  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $90^\circ$  foram registradas a uma velocidade de  $2^\circ / \text{minuto}$ . Deve-se levar em consideração que os picos mais intensos são referentes a Face Cúbica Centrada da Platina, presente em todos os Eletrocatalisadores. Vale lembrar que mudanças significativas na estrutura da platina ocorre somente com altas concentrações de rutênio (GASTEIGER; ROSS; CAIRNS, 1993).

Para a estimativa de tamanho de cristalito, utilizou-se a Equação de Scherrer, mostrada abaixo, com o pico selecionado em na região de  $2\theta$  entre  $60^\circ$  e  $70^\circ$  que corresponde à face cristalográfica (220) da Platina e deste modo, sem haver contribuições significativas de outras faces cristalográficas. (CHENG; JIANG, 2013)

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

Na equação de Scherrer,  $d$  é o tamanho de Cristalito,  $K$  é uma constante de valor 0,94 desde que, assumo-se o cristalito como esférico;  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação  $K\alpha$  proveniente do Cobre e igual a  $1,5403$  Å;  $\beta$  é a altura da meia altura da reflexão;  $\theta$  é o ângulo de reflexão para altura máxima do pico (220).

Para determinação dos Parâmetros de Rede dos Eletrocatalisadores, que indica o grau de formação de liga, a seguinte equação foi utilizada:

$$a_{cfc} = \frac{\sqrt{2} \cdot \lambda}{\text{sen } \theta} \quad (8)$$

Onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação  $K\alpha$  proveniente do Cobre e  $\theta$  indica o ponto de altura máxima para o pico a ser analisado e neste caso, considera-se a face cristalográfica (220) da platina.

### 2.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) fornece informações sobre a morfologia da superfície dos catalisadores de PtRu, PtRuRh e PtRuPd suportados em carbono e o diâmetro médio e a distribuição de tamanho de partículas podem ser obtidos através desta técnica.

A técnica consiste basicamente de um feixe de elétrons que incide sobre lentes e posteriormente é focalizado sobre o material em estudo. Como o feixe atravessa o material e coleta seus elétrons, então através de outras lentes é possível projetar uma imagem da superfície de estudo em uma tela fluorescente.

Os experimentos de MET foram realizados em um microscópio da marca Philips modelo CM 200 de 200 KV. As amostras foram preparadas através de uma pequena massa do catalisador a qual foi solubilizada em etanol e posteriormente gotejada sobre uma grade de cobre de 3 mm e diâmetro de 300 mesh recoberta com grafite.

## 2.4. Caracterização Eletroquímica dos Eletrocatalisadores

Os eletrocatalisadores suportados foram caracterizados eletroquimicamente por meio de voltametria cíclica em eletrólito suporte de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , utilizando o eletrodo de Hidrogênio como eletrodo de referência e a técnica de camada ultrafina.

A técnica de voltametria cíclica, permite determinar a área ativa e atividades superficiais do eletrocatalisador. Nesta técnica, as informações a respeito do eletrocatalisador são obtidas apenas em condições potenciodinâmicas, uma vez que o potenciostato aplica uma rampa de potencial a um eletrodo de trabalho no sentido catódico ou anódico e inverte o sentido da varredura a um determinado valor de potencial pré-estabelecido.

A técnica de camada ultrafina consiste na deposição de uma suspensão do material sobre a superfície de um disco de carbono vítreo ( $0,23 \text{ cm}^2$ ). Esta suspensão foi preparada pesando-se  $5,0 \text{ mg}$  de pó do catalisador em um Becker, adicionando-se  $4 \text{ mL}$  de água ultra-pura,  $1 \text{ mL}$  de isopropanol e  $50 \mu\text{L}$  de solução de Náfion® a 5%, cuja finalidade é manter a condutividade elétrica entre o eletrocatalisador e o carbono vítreo. Esta mistura foi submetida ao ultrassom por 20 minutos.

As medidas eletroquímicas foram realizadas nas condições ambiente em uma célula eletroquímica de vidro conectada em uma potenciostato / galvanostato (Autolab PGstat 302N), interfaciado a um computador. A célula eletroquímica apresenta cinco aberturas na parte superior, sendo três delas entradas para os eletrodos de trabalho, de referência (ERH) e do contra eletrodo (CE). As duas outras aberturas são usadas para a entrada de gás inerte (N<sub>2</sub> 5.0 White Martins) e saída deste gás a fim de manter o ambiente no interior da célula isento de oxigênio.

O eletrodo de trabalho consiste em um disco de carbono vítreo sobre o qual é depositado o eletrocatalisador. O eletrodo de Referência utilizado foi o eletrodo de Hidrogênio e como contra eletrodo uma placa de platina. Como eletrólito suporte, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 Mol.L<sup>-1</sup>. Antes de qualquer medida, há a necessidade de retirada do oxigênio, fato este suprido com o uso de Nitrogênio.

A tabela 2 resume os parâmetros utilizados nas medidas eletroquímicas:

**TABELA 2:** Condições Utilizadas para os experimentos eletroquímicos

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores Numéricos</b>
Potencial Inicial	0,05 V
Potencial final	1,0 V
Velocidade de Varredura	20 mV/s
Tempo de deaeração	10 minutos
Ciclos	15 ciclos

## 2.5 – Normalização das Áreas dos Eletrodos

Para efeito de comparação entre as diferentes atividades dos eletrocatalisadores, é necessário a normalização dos eletrodos. Para este trabalho, dois procedimentos foram utilizados: A normalização por massa do metal e a normalização por oxidação de uma monocamada de monóxido de carbono (CO).

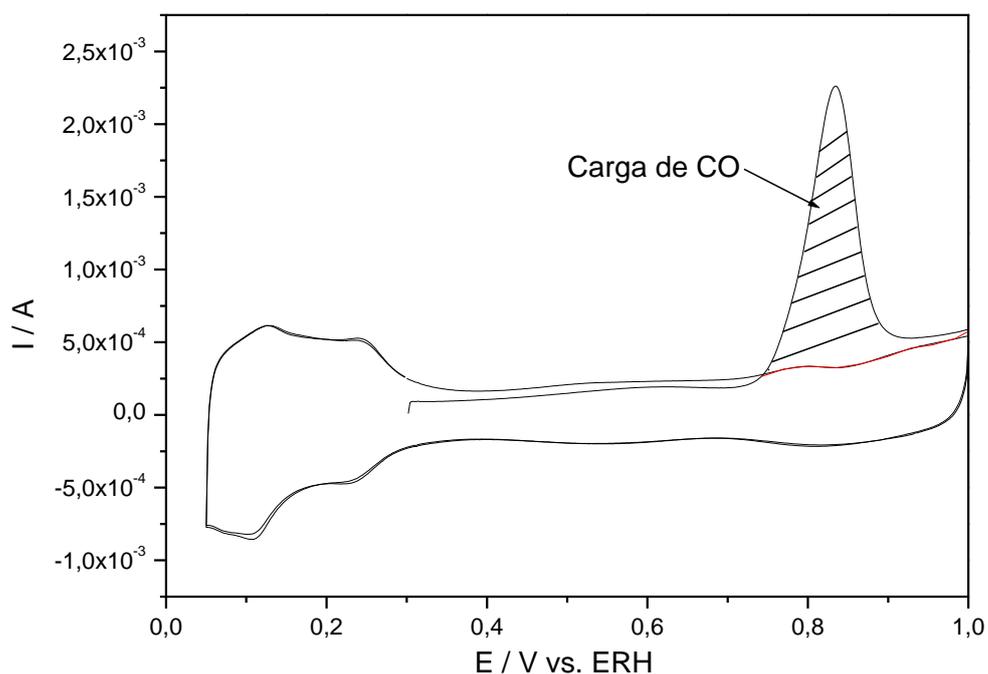
A normalização por massa consiste em dividir as correntes faradaicas obtidas pela massa de Platina presente no catalisador sobre o carbono vítreo (LU et al., 2015). Com isto, é possível avaliar a atividade dos eletrocatalisadores pela chamada Atividade Mássica.

A normalização por oxidação de uma monocamada de monóxido de carbono adsorvida sobre a Platina, leva em consideração a presença de sítios ativos e a carga envolvida durante o processo de eletro-oxidação. Este método é bem descrito por (IÚDICE DE SOUZA et al., 2000).

A área superficial eletroquímica pode ser calculada pela equação abaixo:

$$ECSA = \frac{\text{Carga de oxidação de CO} (\mu C)}{420 \mu C/cm^2} \quad (9)$$

A figura 4 exibe um voltamograma característico de oxidação de uma monocamada de monóxido de carbono.

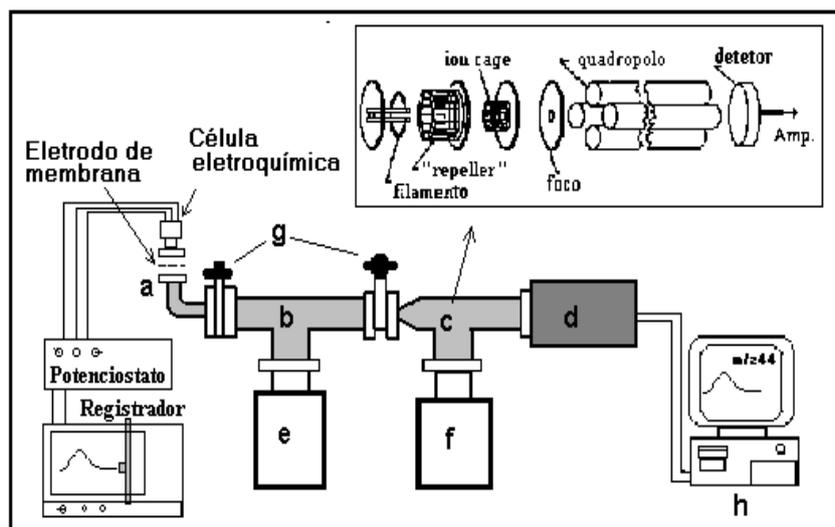


**FIGURA 4:** Voltametria Cíclica do eletrodo de Pt/C 30 % ETEK em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Velocidade de Varredura:  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . A área hachurada é referente a oxidação de uma monocamada de CO para a determinação da área do eletrodo.

## 2.6 – Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial (DEMS)

A técnica Differential Mass Electrochemical Spectrometry (DEMS) ou Espectrometria de Massas Eletroquímica Diferencial é uma técnica que identifica produtos voláteis obtidos na reação eletroquímica. É uma técnica de amplo uso e bastante confiável. Neste trabalho foi utilizada para identificar produtos voláteis da eletro-oxidação de etanol e assim avaliar a atividade dos eletrodos.

A conexão entre a célula eletroquímica e o alto vácuo, necessário às medidas de espectroscopia de massa tradicionais, é feita através de uma membrana de teflon que é utilizada como interface entre a célula eletroquímica e o espectrômetro de massas. O desenho esquemático do sistema é detalhado na figura 5:



**FIGURA 5:** Esquema de funcionamento do equipamento DEMS (SOUZA 2000)

A célula eletroquímica, a qual será mostrada posteriormente, é acoplada a entrada **(a)** do sistema de câmaras. Vale ressaltar que nesta célula eletroquímica a membrana porosa de PTFE (politetrafluoretileno) já está inserida na parte interior da célula. As substâncias na interface se difundem para a pré-câmara **(b)** a qual está sob pressão de  $10^{-3}$  torr. Esta pressão é mantida por uma bomba turbomolecular **(e)** que está acoplada a uma bomba mecânica (não consta na figura). Nesta câmara, a maioria dos gases que entram no espectrômetro de massas, principalmente moléculas de água, são eliminadas e uma porção mais restrita entra para a segunda câmara **(c)** onde está o analisador de massas quadrupolar do espectrômetro de massas (MKS instruments) e os

componentes estão destacados na parte superior da figura 02. Uma segunda bomba turbomolecular **(f)** evacua esta câmara e a pressão pode ser controlada variando a abertura da válvula presente entre as câmaras **(b)** e **(c)**. Esta válvula possibilita um controle sobre a pressão da câmara **(c)**.

O analisador de massas consiste em uma fonte de íons de 70 eV aproximadamente, um filtro de massa quadrupolar e um detector do tipo “Faraday Cup”. A função do “faraday cup” é converter a mudança de carga proveniente do íon que colide com o detector em corrente. Os sinais obtidos são processados pela unidade eletrônica (d) que está conectada a um computador (h) onde são processados. As correntes são registradas em função do tempo e posteriormente convertidas em função do potencial gerando voltamogramas cíclicos de massas (VCM).

Um número considerável de íons de diferentes  $m/z$  pode ser detectado durante o experimento possibilitando estudar vários possíveis produtos. Dependendo do tipo de detector usado e de alguns parâmetros operacionais, o espectrômetro de massas pode demorar algum tempo para mudar de um sinal de massa para outro.

Para os experimentos, uma célula eletroquímica especialmente desenvolvida foi utilizada no equipamento DEMS. O fato do eletrodo de trabalho ser disperso, acarreta em alguns problemas como a falta de desoxigenação do eletrodo e a resistência ôhmica. Estes problemas foram minimizados com a introdução de um borbulhador muito próximo a superfície do eletrodo de trabalho o que permite eficiente desoxigenação do eletrodo e o uso de um anel de ouro que faz o contato através de um fio de mesmo material que permite conectar externamente o eletrodo de trabalho ao potenciostato.

A figura 6 mostra a célula eletroquímica montada antes de ser acoplada ao equipamento DEMS:



**FIGURA 6** – Célula eletroquímica utilizada no equipamento DEMS

É possível observar a presença de uma válvula reguladora para o fluxo de gás sobre a superfície do eletrodo.

### 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

Os eletrocatalisadores foram denominados com as seguintes siglas resumidas na tabela 3 abaixo:

**TABELA 3:** Siglas e denominações para os eletrocatalisadores.

Eletrocatalisador	Denominação	Característica
BHN	Borohidreto normal	Preparo pelo método Borohidreto Convencional
MOD 0,5M	Borohidreto modificado	Preparo com adição de solução 0,5 mol.L <sup>-1</sup> de NH <sub>4</sub> OH
MOD 4M	Borohidreto modificado	Preparo com adição de solução 4 mol.L <sup>-1</sup> de NH <sub>4</sub> OH

As composições de cada Eletrocatalisador, preparados pelo método de redução por Borohidreto de sódio estão resumidas na tabela 4 abaixo:

**TABELA 4:** Razão atômica (EDX) dos eletrocatalisadores.

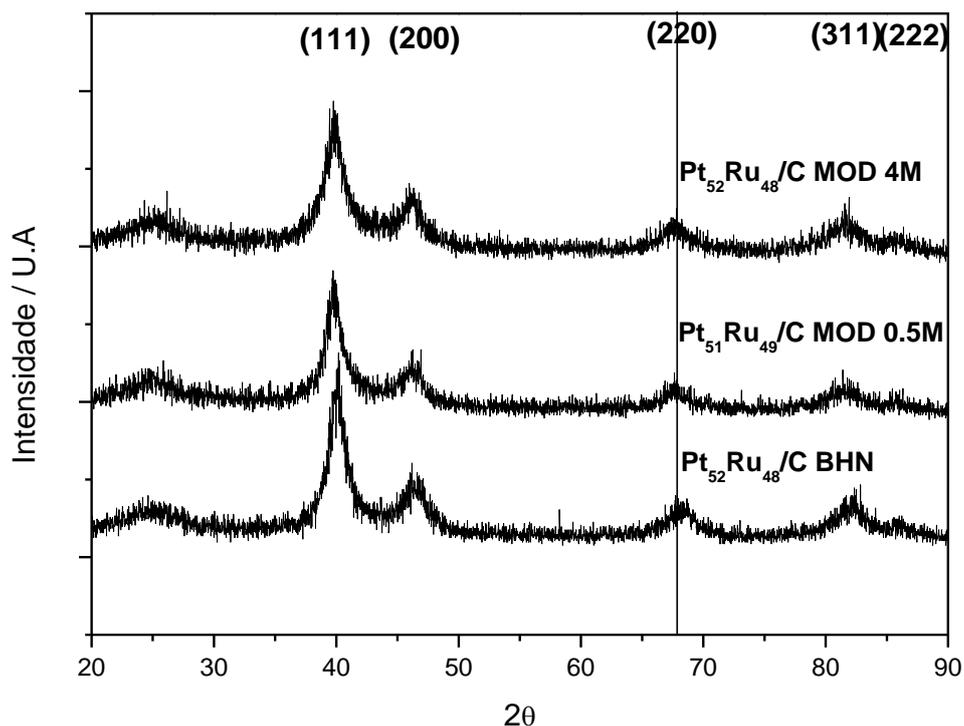
Eletrocatalisador	Composição Nominal	Razão atômica (EDX)
Pt/C - ETEK – 30%	Pt/C - ETEK	Pt/C - ETEK
PtRu/C – BH Normal	Pt <sub>50</sub> Ru <sub>50</sub> /C BHN	Pt <sub>52</sub> Ru <sub>48</sub> /C BHN
PtRu/C - MOD NH <sub>4</sub> OH 0,5 mol.L <sup>-1</sup>	Pt <sub>50</sub> Ru <sub>50</sub> /C MOD 0.5M	Pt <sub>51</sub> Ru <sub>49</sub> /C MOD 0.5M
PtRu/C – MOD NH <sub>4</sub> OH 4 mol.L <sup>-1</sup>	Pt <sub>50</sub> Ru <sub>50</sub> /C MOD 4M	Pt <sub>52</sub> Ru <sub>48</sub> /C MOD 4M
PtRuRh/C - BH Normal	Pt <sub>50</sub> Ru <sub>40</sub> Rh <sub>10</sub> /C BHN	Pt <sub>54</sub> Ru <sub>32</sub> Rh <sub>14</sub> /C BHN
PtRuRh/C - MOD NH <sub>4</sub> OH 0,5 mol.L <sup>-1</sup>	Pt <sub>50</sub> Ru <sub>40</sub> Rh <sub>10</sub> /C MOD 0.5M	Pt <sub>53</sub> Ru <sub>38</sub> Rh <sub>9</sub> /C MOD 0.5M
PtRuRh/C - MOD NH <sub>4</sub> OH 4 mol.L <sup>-1</sup>	Pt <sub>50</sub> Ru <sub>40</sub> Rh <sub>10</sub> /C MOD 4M	Pt <sub>52</sub> Ru <sub>37</sub> Rh <sub>11</sub> /C MOD 4M
PtRuPd/C - BH Normal	Pt <sub>50</sub> Ru <sub>40</sub> Pd <sub>10</sub> /C BHN	Pt <sub>51</sub> Ru <sub>42</sub> Pd <sub>7</sub> /C BHN
PtPdRu/C – BH Normal	Pt <sub>50</sub> Pd <sub>40</sub> Ru <sub>10</sub> /C BHN	Pt <sub>50</sub> Pd <sub>38</sub> Ru <sub>12</sub> /C BHN

As razões atômicas encontradas para os eletrocatalisadores estão bem próxima das composições atômicas nominais pretendidas. Isto sugere que método de redução por borohidreto de sódio e as modificações propostas neste trabalho são eficientes para a redução destes metais a partir dos sais precursores. O teor de carbono não foi determinado por EDX, pois o equipamento disponível determina as energias dos elementos a partir do elemento químico sódio ( $Z = 11$ ).

## 3.2 – Eletrocatalisadores de PtRu

### 3.2.1 – Difração de raios - X

A figura 4 abaixo exhibe os difratogramas de raios-x para os eletrocatalisadores de PtRu preparados por diversos métodos.



**FIGURA 7:** Padrões de Difração de Raios-X para os Eletrocatalisadores de PtRu sintetizados pelo método Borohidreto de Sódio e as suas modificações. A linha vertical corresponde ao ângulo teórico de Bragg para face cristalográfica (220) da Platina.

Através do tratamento dos dados realizados por ajustes gaussianicos do pico (220) da estrutura cúbica de face centrada da Platina foi possível determinar com o uso da equação de Scherrer o tamanho dos cristalitos e o parâmetro de rede para estes eletrocatalisadores. Os valores estão resumidos na tabela 5 apresentados a seguir:

**TABELA 5:** Razão atômica (EDX), tamanho de cristalito (equação de Scherrer) e parâmetro de rede dos eletrocatalisadores.

<b>Eletrocatalisador PtRu</b>	<b>Tamanho médio de cristalito (nm)</b>	<b>Parâmetro de rede (nm)</b>
Pt <sub>52</sub> Ru <sub>48</sub> /C BHN	4,0	0,3888
Pt <sub>51</sub> Ru <sub>49</sub> /C MOD 0.5M	4,2	0,3917
Pt <sub>52</sub> Ru <sub>48</sub> /C MOD 4M	2,3	0,3903

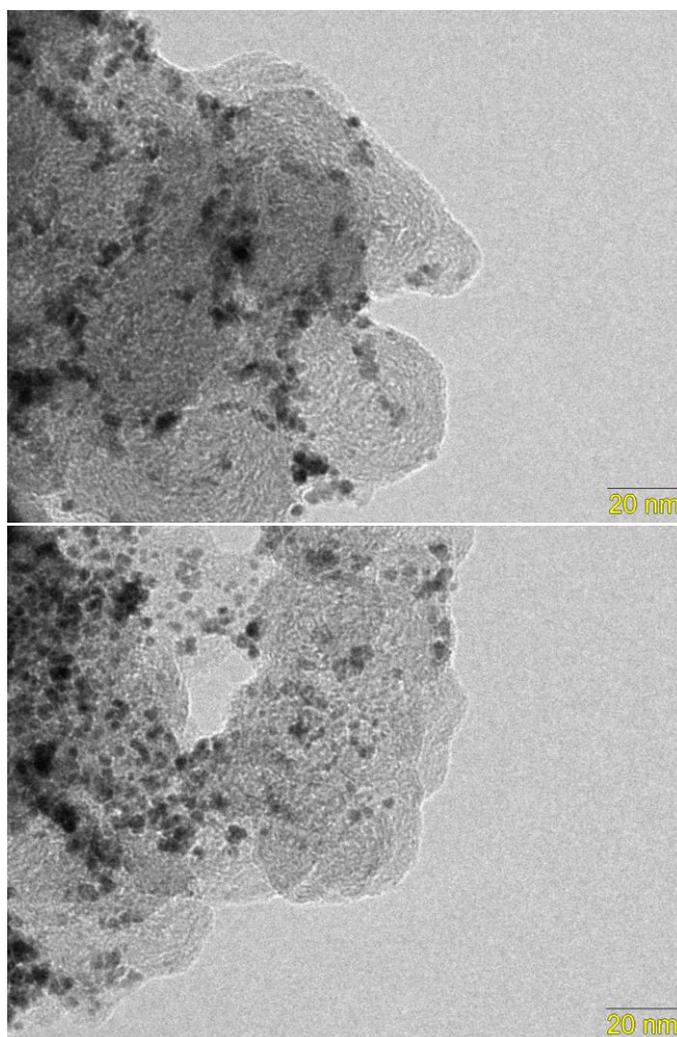
Para o eletrocatalisador preparado pelo método borohidreto normal, nota-se alteração no parâmetro de rede para um valor menor quando comparado para a Platina (0,3910 nm segundo consulta a ficha cristalográfica do JCPDS - The Joint Committee for Powder Diffraction Studies). Este fato reforça que há inserção de átomos de Rutênio no retículo cristalino da platina (MARTÍNEZ-HUERTA et al., 2010), o que ocasiona contração da célula unitária e consequentemente desloca o ângulo  $2\theta$  para valores maiores como observado nos difratogramas de raios-X.

Diferentemente do exposto acima, os eletrocatalisadores de PtRu preparados por modificação no método borohidreto de sódio com a adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  não sofreram grandes alterações no parâmetro de rede e os valores calculados sugerem que há pouca mudança na estrutura cúbica de face centrada da Platina. Isto pode ser relacionado com a formação de óxidos superficiais amorfos que não são determinados por DRX (GARCIA; PAGANIN; TICIANELLI, 2008).

Para eletrocatalisadores preparados com  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , o parâmetro de rede encontrado é mais próximo da platina em relação aos eletrocatalisadores tratados com  $\text{NH}_4\text{OH}$   $4 \text{ mol.L}^{-1}$ . Isto sugere que o parâmetro de rede é influenciado pela concentração de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e este ponto será discutido posteriormente.

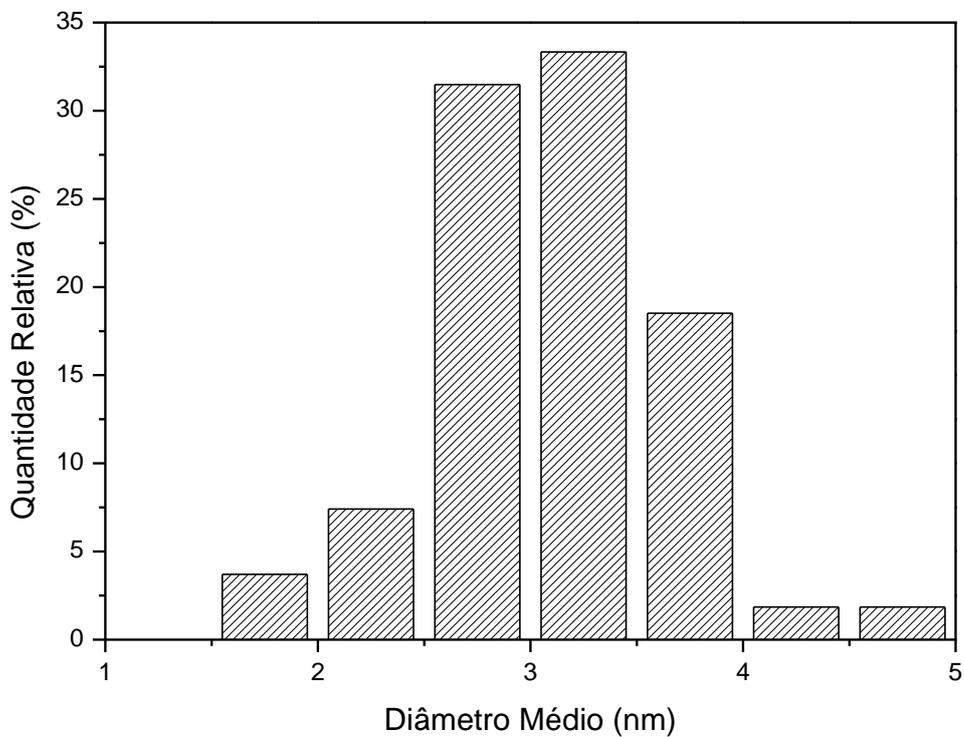
### 3.2.2 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens obtidas para os Eletrocatalisadores de PtRu – BHN e PtRu – MOD 4M (Figura 8 e 10) com baixa resolução, mostram a distribuição de partículas sobre o substrato de carbono de forma homogênea. Através da contagem de partículas é possível mostrar um histograma com a frequência do tamanho de partículas (Figura 9 e 11).



**FIGURA 8:** Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão em baixa resolução para os Eletrocatalisadores de PtRu – BHN em diferentes regiões.

A partir de tratamento estatístico é possível construir histogramas que mostram a frequência de distribuição das partículas no suporte de carbono.

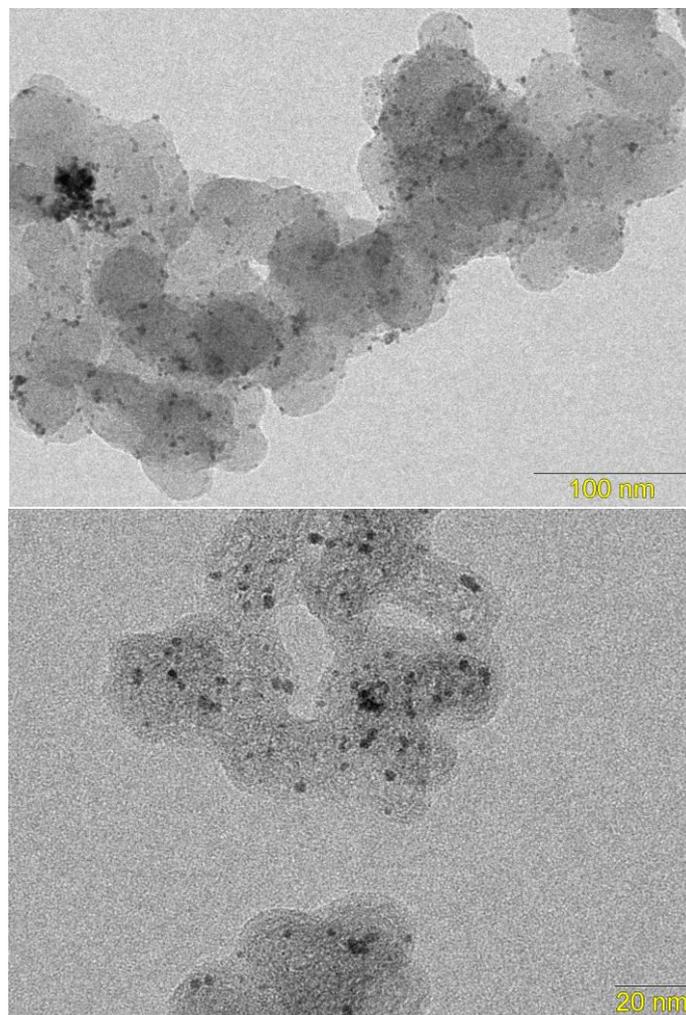


**FIGURA 9:** Histograma do Eletrocatalisador de PtRu BHN

É possível verificar no histograma que a distribuição do tamanho de partículas está próxima dos valores encontrados para a difração de raios-X (4 nm) o que evidencia boa concordância. Vale reforçar que o tamanho de cristalito medidos por DRX e o tamanho de partículas obtidos por MET são similares somente em intervalos de 1 nm a 5 nm.

O eletrocatalisador de PtRu submetido ao tratamento com solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  4 mol.L<sup>-1</sup> mostra um perfil diferenciado nas imagens de MET. A Figura 10 PtRu MOD 4M a seguir revela uma distribuição mais homogênea quando comparada a figura 9 de PtRu BHN

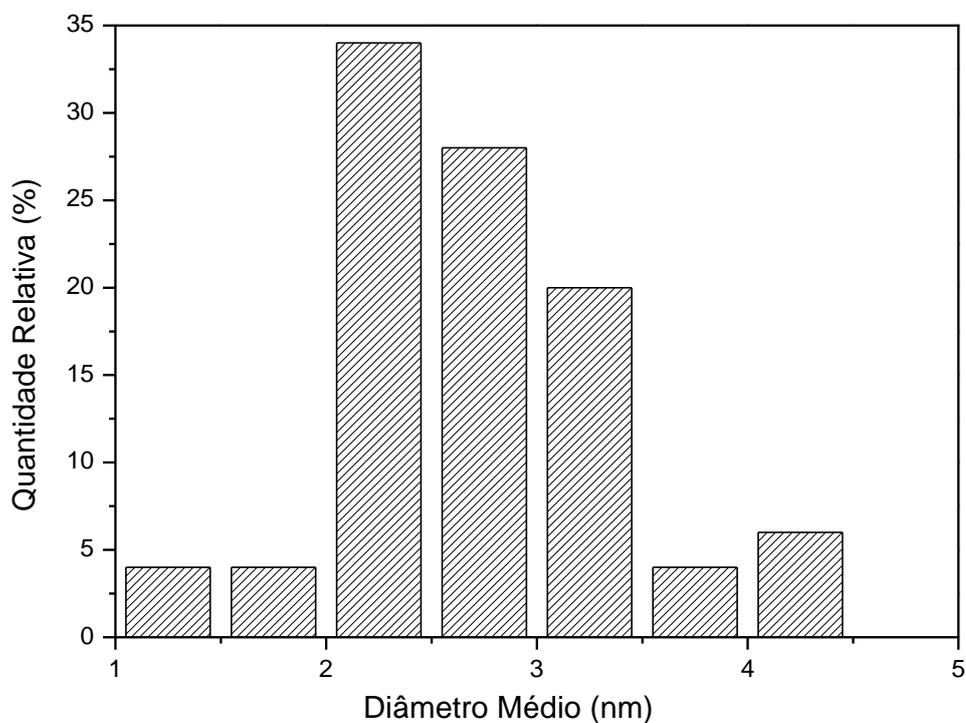
Abaixo, as imagens de MET para os Eletrocatalisadores de PtRu modificados (PtRu – MOD 4M)



**FIGURA 10:** Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão em baixa resolução para os Eletrocatalisadores de PtRu – MOD 4M em diferentes regiões

A figura 10 mostra que a alteração no método de preparação favorece a distribuição de partículas sobre o substrato. Este efeito pode ser atribuído ao ligante amina durante o processo de síntese do eletrocatalisador (LEELARUJI; HUNSOM, 2010).

Em relação ao tamanho de partículas, os valores mostrados no histograma estão em concordância com aqueles obtidos por difração de raios-X cujo valor obtido foi de 2,3 nm.

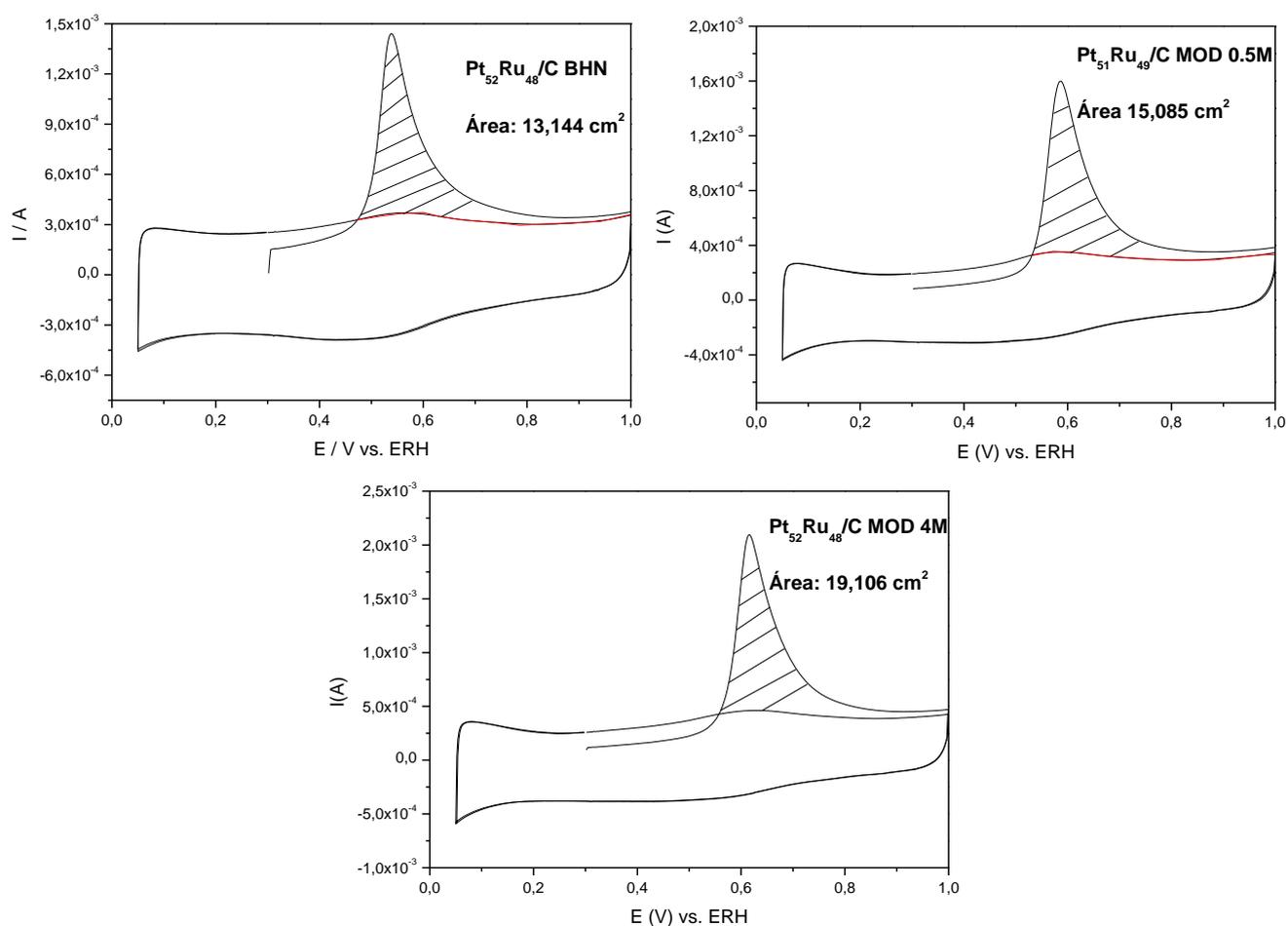


**FIGURA 11:** Histograma de Eletrocatalisadores de PtRu MOD 4M

A diminuição do tamanho de partículas é vantajosa pois possibilita maior área para os eletrocatalisadores e conseqüentemente melhorar a atividade eletrocatalítica do eletrodo.

### 3.2.3 – Determinação da Área Eletroquimicamente Ativa

Como mencionado anteriormente, a eletro-oxidação de CO é um método utilizado para determinar o valor da área eletroquimicamente ativa e consequentemente normalizar as áreas dos eletrodos. Este método consiste na eletro-oxidação de uma monocamada de CO pré-adsorvido na superfície do eletrodo (DE SOUZA et al., 2002). Desta forma, supõe-se que os sítios ativos disponíveis para outras moléculas orgânicas sejam os mesmos ocupados por CO e desta forma, através da integração do pico referente a oxidação da monocamada de CO adsorvida, é possível determinar a área real ou o número de sítios ativos do eletrodo. Os voltamogramas serão apresentados a seguir:



**FIGURA 12:** Voltamogramas cíclicos dos electrocatalisadores de PtRu em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> a 20mV/s. As áreas hachuradas representam os picos de oxidação do CO para o cálculo dos fatores de normalização.

Um dado importante proveniente oxidação de uma monocamada de CO adsorvida é o pico de início de oxidação. Levando-se em consideração que os sítios ativos para a oxidação das moléculas de interesse (metanol, etanol) sejam os mesmos para a oxidação de CO, é de extrema importância conhecer os valores. Na tabela abaixo, os valores estão especificados.

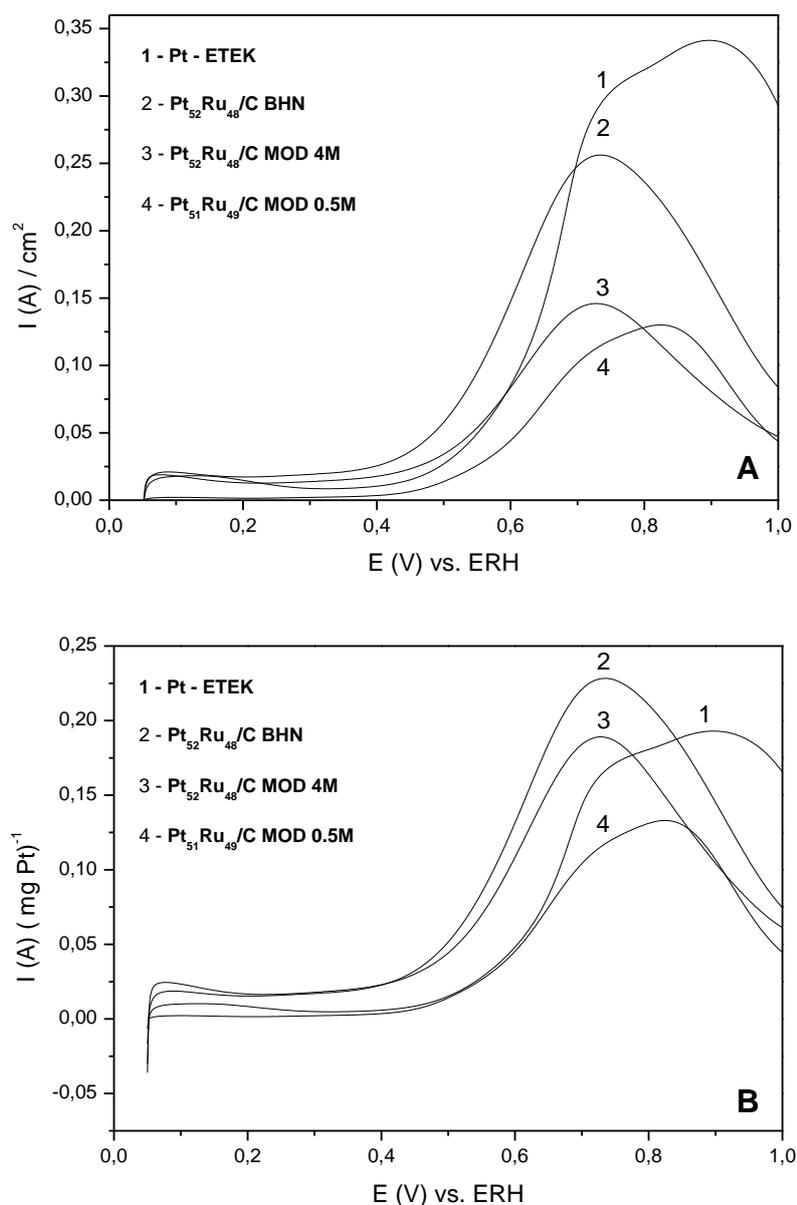
**TABELA 6:** Potenciais de início da oxidação para uma monocamada de CO para eletrocatalisadores de PtRu em solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$

Eletrocatalisador	Potencial de Início de Oxidação (V)
Pt <sub>52</sub> Ru <sub>48</sub> /C BHN	0,471
Pt <sub>51</sub> Ru <sub>49</sub> /C MOD 0.5M	0,531
Pt <sub>52</sub> Ru <sub>48</sub> /C MOD 4M	0,557

Na tabela 6 foi inserido o potencial de início de oxidação (PIO) para o Eletrocatalisador de Pt/C - ETEK como referência. Nota-se que o valor do PIO para este Eletrocatalisador é o que apresenta valor mais elevado. Para os Eletrocatalisadores bimetálicos de PtRu, os valores do PIO aumentam com a modificação no método. Para as sínteses realizadas com hidróxido de amônio, os valores encontrados foram superiores aos Eletrocatalisadores de PtRu - BHN. Os aumentos nos valores do potencial podem ser atribuídos aos menores graus de liga encontrados nestes eletrocatalisadores.

### 3.2.4 – Voltametria Cíclica em Solução Ácida de Metanol

Na figura 13 as curvas para a eletro-oxidação de metanol sobre eletrocatalisadores de Pt-ETEK e PtRu obtidas pela técnica de voltametria cíclica são apresentadas. As correntes foram normalizadas pela Eletro-oxidação de uma monocamada de CO.



**FIGURA 13:** Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores de Pt – ETEK e PtRu em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>COH 0,5 mol L<sup>-1</sup> a 20mV/s. (A) Normalização por uma monocamada de CO. (B) Normalização por massa de Pt.

Nos voltamogramas é possível observar que os potenciais de início de oxidação são diferentes para cada eletrocatalisador. Na tabela 7, os valores exatos.

**TABELA 7:** Potenciais de início da oxidação de metanol para os eletrocatalisadores de PtRu em solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$

<b>Eletrocatalisador</b>	<b>Potencial de Início de Oxidação (V)</b>
Pt <sub>52</sub> Ru <sub>48</sub> /C BHN	0,340
Pt <sub>51</sub> Ru <sub>49</sub> /C MOD 0.5M	0,409
Pt <sub>52</sub> Ru <sub>48</sub> /C MOD 4M	0,360
Pt – ETEK	0,396

Os valores de potenciais de início de oxidação apresentam valores distintos que pode ser devido aos diferentes graus de liga presentes e pode ser relacionado com a alteração no método de preparo. Esta afirmação concorda com o trabalho de (MARTÍNEZ-HUERTA et al., 2010) que estudou composições de PtRu, o qual a maior atividade eletrocatalítica é relacionada ao maior grau de liga.

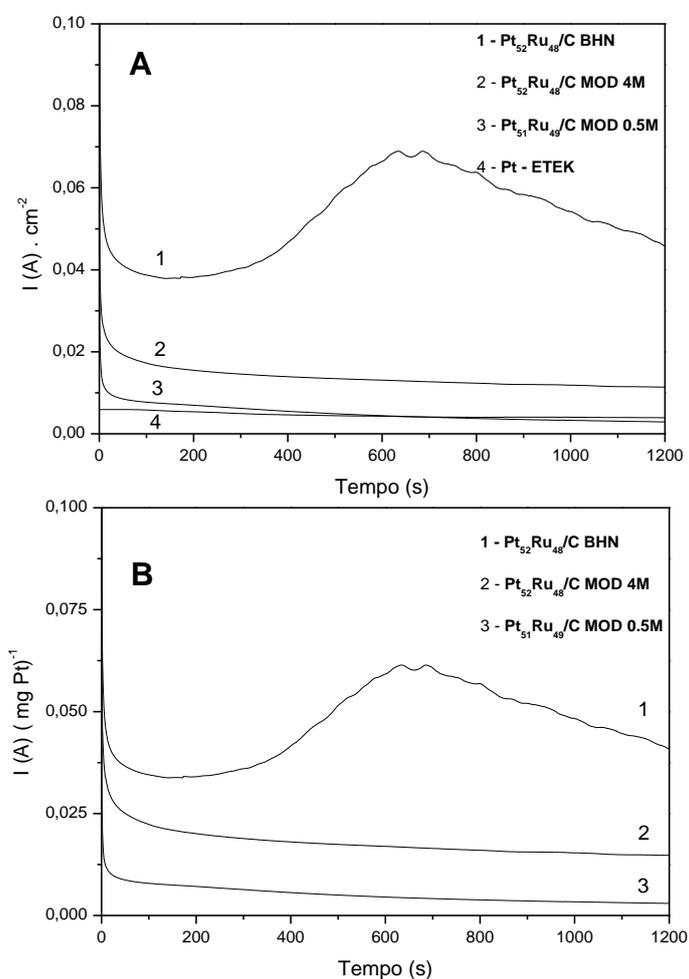
É importante salientar que todos os eletrocatalisadores de PtRu apresentam células unitárias do tipo cúbica de face centrada (fcc) pois somente em composições próximas de 70% de rutênio há alteração na célula unitária (GASTEIGER; ROSS; CAIRNS, 1993).

Devido ao exposto acima, é possível afirmar que o desempenho dos eletrocatalisadores frente a reação de eletro-oxidação de metanol é coerente uma vez que o eletrocatalisador mais ativo é aquele que apresenta maior grau de liga (PtRu – BHN) seguido por PtRu – MOD 4M. Para este último, além do maior grau de liga quando comparado ao eletrocatalisador PtRu – MOD 0.5M,

há o efeito de área o que pode ter contribuído de forma relevante para a maior performance eletrocatalítica quando comparado a PtRu - MOD 0.5M.

### 3.2.5 – Cronoamperometria em Solução Ácida de Metanol

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados no em potencial de 500 mV durante 1200 segundos. Estes experimentos têm por finalidade avaliar o desempenho dos eletrocatalisadores em condições estacionárias. A curva será mostrada a seguir:



**FIGURA 14:** Curvas Cronoamperométricas para a eletro-oxidação de metanol: (A) PtRu; Correntes normalizadas pela eletro-oxidação de uma monocamada de CO. (B). Correntes normalizadas por massa de Pt

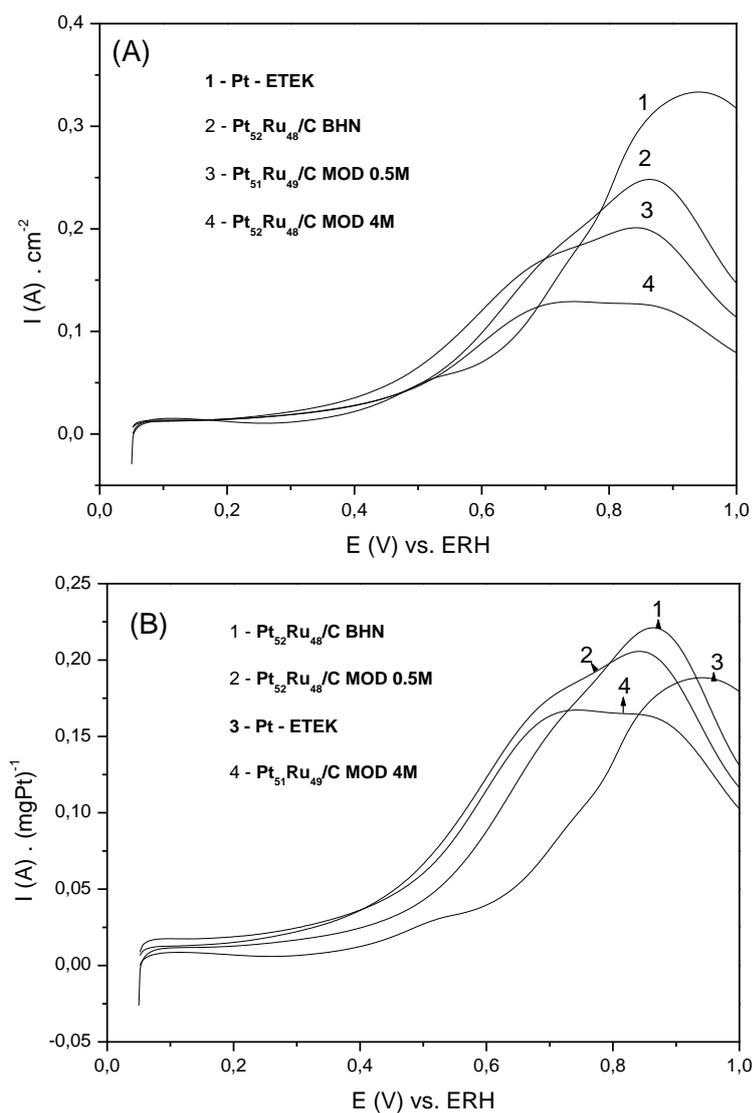
As curvas cronoamperométricas mostram de forma comparativa o desempenho dos eletrocatalisadores em condições estacionárias. É possível observar, na figura 14 que o eletrocatalisador de PtRu – BHN apresenta maior corrente para a eletro-oxidação de metanol. Este fato pode ser corroborado pelos seguintes fatores abaixo:

- O valor do PIO para o Eletrocatalisador de PtRu – BHN (0,384 V) é um dos menores quando comparados aos outros eletrocatalisadores;
- Há maior formação de liga para este eletrocatalisador, desta forma isto promove maior deslocamento da banda d da platina o que favorece o processo de eletro-oxidação (CAMARA; LIMA; IWASITA, 2004);
- Embora a distribuição de partículas sobre o suporte seja homogênea, o tamanho de partículas para este eletrocatalisador é maior que àqueles preparados por modificações no método, ou seja, o critério de área ativa pode ser desconsiderado e neste caso é devido ao maior grau de formação de liga.

Um fato que chama bastante a atenção é o comportamento atípico do eletrocatalisador de Pt-Ru BHN durante o experimento de cronoamperometria. É possível observar um aumento de corrente o que pode ser atribuído a um rearranjo superficial.

### 3.2.6 - Voltametria Cíclica em Solução Ácida de Etanol

Na figura 15 as curvas para a eletro-oxidação de etanol sobre electrocatalisadores de Pt-ETEK e PtRu obtidas pela técnica de voltametria cíclica são apresentadas. As correntes foram normalizadas pela Eletro-oxidação de uma monocamada de CO e por massa de Pt.



**FIGURA 15:** Varreduras anódicas dos electrocatalisadores de Pt – ETEK e PtRu em solução de  $H_2SO_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $H_3CCH_2OH$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $20 \text{ mV/s}$ . (A) – Normalização por oxidação de uma monocamada de CO; (B) Normalização por massa de Platina.

A figura 15 mostra as curvas de varredura anódica para os eletrocatalisadores de PtRu. Para as curvas 15 – A, o procedimento de normalização por oxidação de uma monocamada de CO apresenta perfis distintos para estes eletrocatalisadores.

PtRu preparado pelo método BHN apresenta atividade superior quando comparados ao eletrocatalisadores submetidos a alterações no método. Indiscutivelmente, o eletrocatalisador Pt-ETEK apresenta as maiores correntes de eletro-oxidação para etanol, porém como será mostrado na tabela 8 a seguir, o potencial de início de oxidação é alto e, portanto, inviabiliza o uso na prática.

**TABELA 8:** Potenciais de início da oxidação de Etanol para os eletrocatalisadores de PtRu em solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$

<b>Eletrocatalisador</b>	<b>Potencial de Início de Oxidação (V)</b>
Pt <sub>52</sub> Ru <sub>48</sub> /C BHN	0,309
Pt <sub>51</sub> Ru <sub>49</sub> /C MOD 0.5M	0,170
Pt <sub>52</sub> Ru <sub>48</sub> /C MOD 4M	0,187
Pt – ETEK	0,324

Na figura 15 – B, o procedimento de normalização foi realizado por massa de platina. Desta forma as correntes estão próximas o que evidencia que a alteração no método para este eletrocatalisador para o processo de eletro-oxidação de etanol, desde que a normalização seja por massa de platina não é crítico para este método.

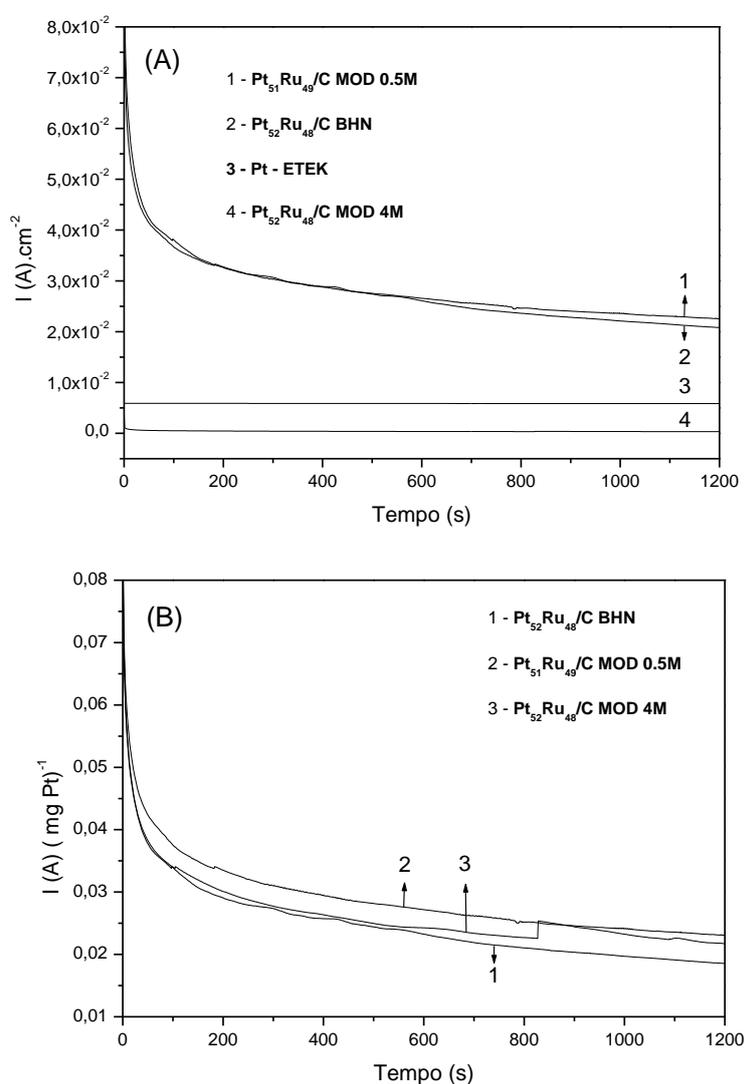
Os efeitos observados para a eletro-oxidação de etanol em eletrocatalisadores de PtRu - BHN são similares quando comparados a eletro-oxidação de metanol. Nota-se claramente que a alta atividade para estes eletrodos está relacionada ao maior grau de liga como exposto anteriormente. Entretanto, quando os eletrocatalisadores preparados com modificação no método borohidreto são comparados, há grande diferença nas atividades.

Na eletro-oxidação de etanol, a maior atividade é atribuída ao eletrocatalisador de PtRu – MOD 0.5M cujo parâmetros de rede e tamanho de cristalitos são 0,3917 nm e 4,2 nm respectivamente, e desta forma o efeito do grau de liga e o efeito de área não são predominantes para explicar estas diferenças quando comparados aos eletrocatalisadores de PtRu – MOD 4M cujos parâmetro de rede e tamanho de cristalitos são 0,3903 nm e 2,3 nm respectivamente.

Uma explicação plausível para este resultado imprevisível está relacionado com a presença de platina livre. O menor grau de liga como encontrado no eletrocatalisador de PtRu – MOD 0.5M, pode significar maior presença de átomos de platina livre (LINARES et al., 2013) e assim favorece a quebra da ligação carbono-carbono e conseqüentemente favorece o processo de eletro-oxidação do etanol.

### 3.2.7 – Cronoamperometria em Solução Ácida de Etanol

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados no em potencial de 500 mV durante 1200 segundos. Estes experimentos têm por finalidade avaliar o desempenho dos eletrocatalisadores em condições estacionárias. As curvas serão mostradas a seguir.



**FIGURA 16:** Curvas cronoamperométricas para a eletro-oxidação de etanol: (A) PtRu normalizado pela carga de eletro-oxidação de uma monocamada de CO; (B) PtRu normalizado por massa de Platina;

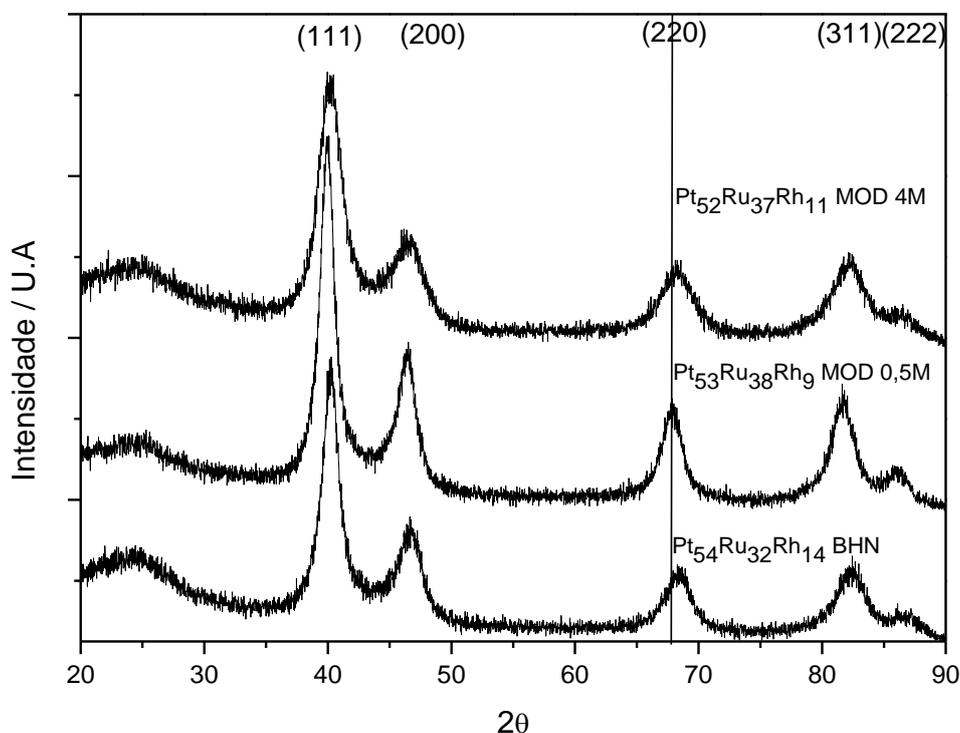
As curvas cronoamperométricas presentes na figura 16 confirmam os dados mostrados durante o processo de varredura anódica: o eletrocatalisador de PtRu - MOD 0,5M apresenta maiores correntes quando comparados aos demais. Este fato pode ser considerado atípico pois o parâmetro de rede para este eletrocatalisador é alto, próximo ao da platina pura o que indica baixo grau de liga. O tamanho de partícula para este eletrocatalisador é alto (aproximadamente 4 nm), porém a justificativa para este fato já foi discutida.

### 3.3 – Eletrocatalisadores de PtRuRh

Nesta seção, a influência da adição de ródio e o efeito da sinergia causados por este elemento serão analisados.

#### 3.3.1 - Difração de Raios - X

A figura 17 abaixo exibe os difratogramas de raios-x para os eletrocatalisadores de PtRuRh preparados por diversos métodos.



**FIGURA 17:** Padrões de Difração de Raios-X para os Eletrocatalisadores de PtRuRh sintetizados pelo método Borohidreto de Sódio e as suas modificações. A linha vertical corresponde ao ângulo teórico de Bragg para face cristalográfica (220) da Platina.

Os comportamentos observados para os eletrocatalisadores de PtRuRh em relação aos deslocamentos  $2\theta$  são semelhantes àqueles de PtRu. Esta afirmação é reforçada pelos valores de parâmetros de rede mostrados na tabela 9 abaixo:

**TABELA 9:** Razão atômica (EDX), tamanho de cristalito (Equação de Scherrer) e parâmetro de rede dos eletrocatalisadores.

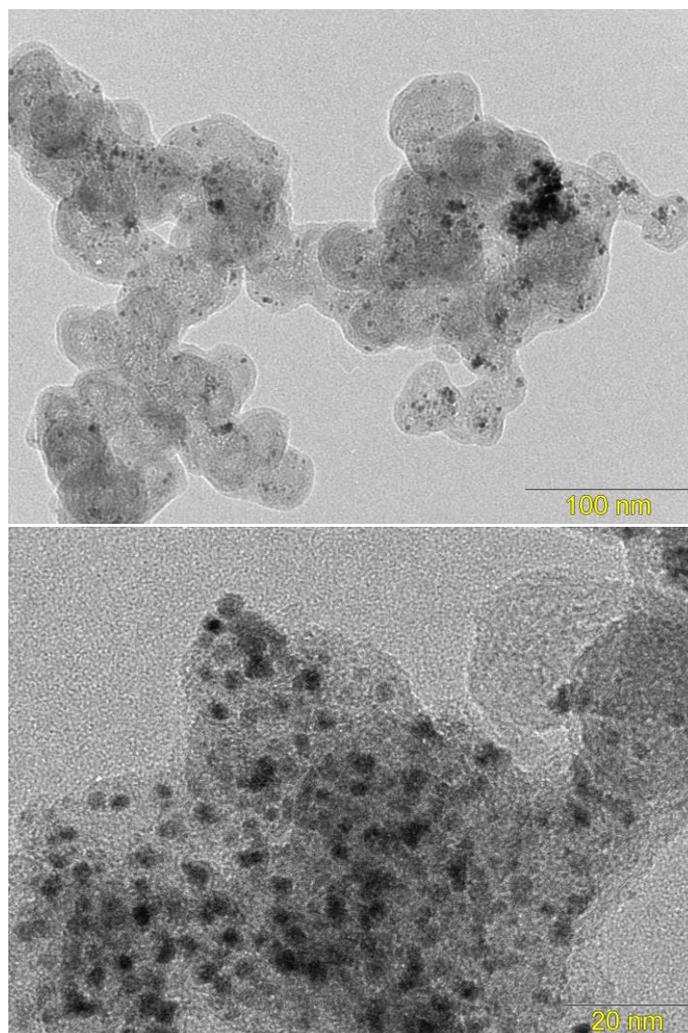
Eletrocatalisador PtRu	Tamanho médio de cristalito (nm)	Parâmetro de rede (nm)
Pt <sub>54</sub> Ru <sub>32</sub> Rh <sub>14</sub> /C BHN	3,8	0,3877
Pt <sub>53</sub> Ru <sub>38</sub> Rh <sub>9</sub> /C MOD 0.5M	4,8	0,3904
Pt <sub>52</sub> Ru <sub>37</sub> Rh <sub>11</sub> /C MOD 4M	3,0	0,3886

É possível observar que nos eletrocatalisadores de PtRuRh há inserção de átomos de Ru e Rh no retículo cristalino da platina. Isto é evidenciado pelas mudanças características nos parâmetros de rede expostos na tabela 9. Nota-se, porém, que a modificação no método de preparação produz alterações semelhantes àquelas observadas para os eletrocatalisadores de PtRu.

Para a concentração de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $4 \text{ mol.L}^{-1}$  o valor de parâmetro de rede é de  $0,3886 \text{ nm}$ , o que indica maior formação de liga quando comparado ao uso de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  (parâmetro de rede de  $0,3904 \text{ nm}$ ). Em relação ao tamanho de cristalito é possível observar que há diminuição com o uso de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $4 \text{ mol.L}^{-1}$ , fenômeno observado também com os Eletrocatalisadores de PtRu.

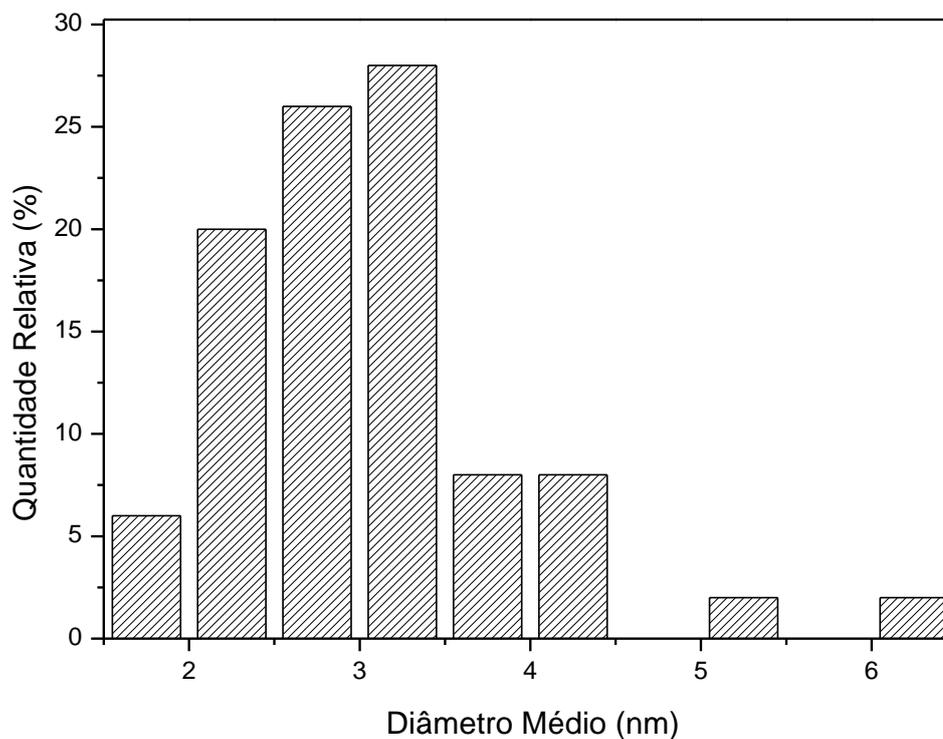
### 3.3.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão para PtRuRh

As imagens obtidas para os Eletrocatalisadores de PtRuRh – BHN e PtRuRh – MOD 4M mostram as mesmas tendências observadas para os eletrocatalisadores de PtRu. Abaixo as imagens de MET para este eletrocatalisador



**FIGURA 18:** Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão em baixa resolução para os Eletrocatalisadores de PtRuRh BHN

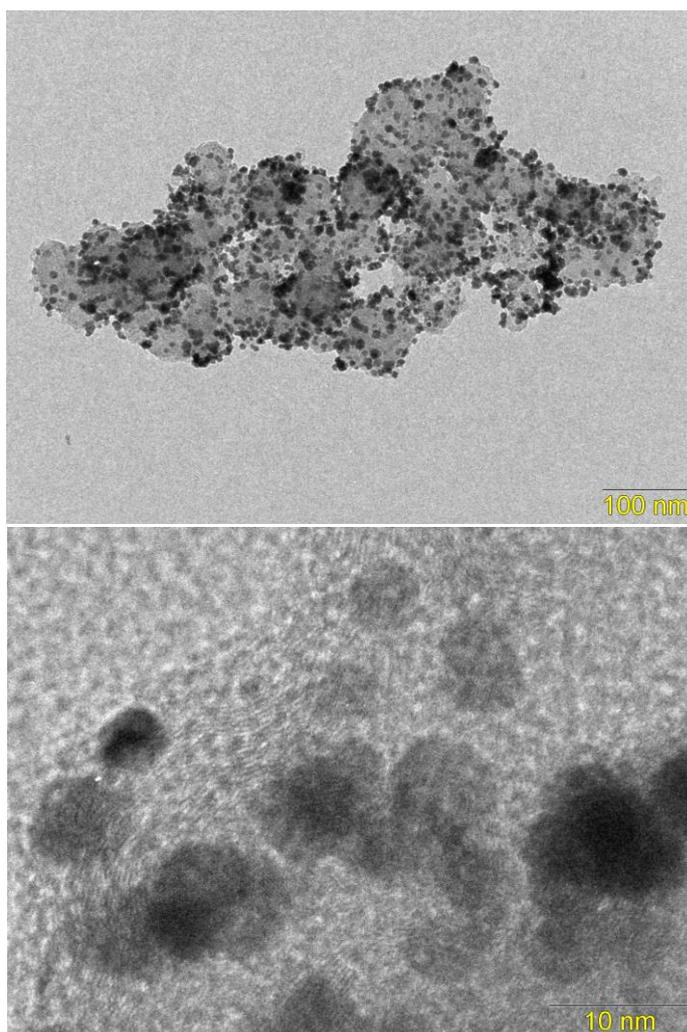
Nas imagens de MET para os eletrocatalisadores de PtRuRh BHN, a distribuição das partículas no substrato de carbono é homogênea, ou seja, não há a presença de aglomerados. O histograma que mostra a quantidade de partículas em relação ao tamanho é exibido a seguir



**FIGURA 19:** Histograma de Eletrocatalisadores de PtRuRh BHN

O tamanho de partículas obtido pela técnica de MET para o eletrocatalisador de PtRuRh está coerente com o valor obtido por DRX para o tamanho de cristalito para este mesmo eletrocatalisador: (3,8 nm).

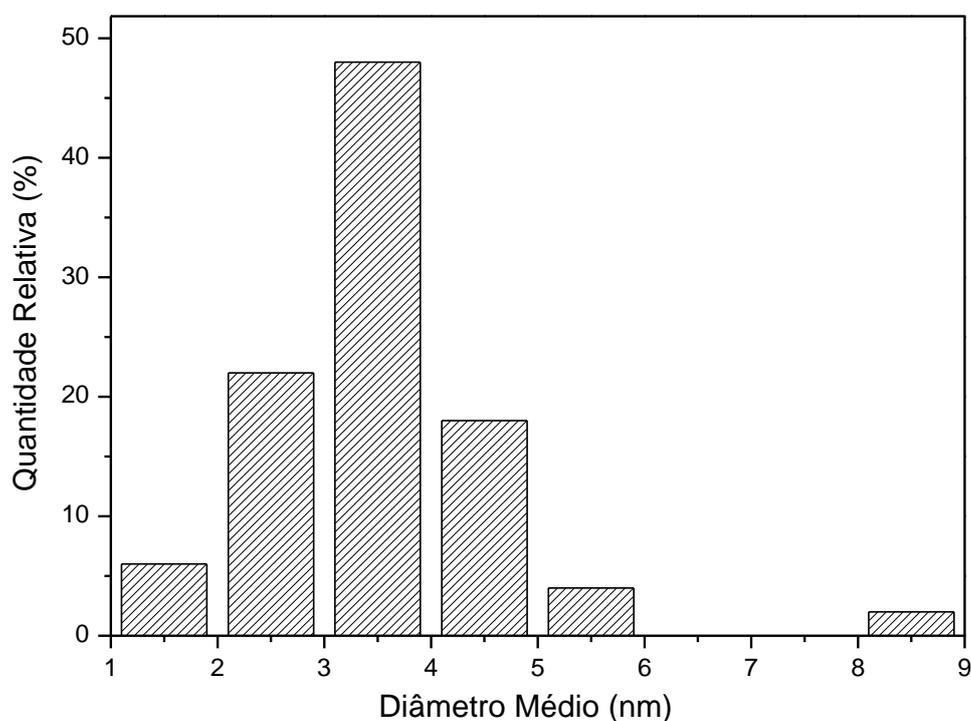
Para o eletrocatalisador de PtRuRh – MOD 4M, a distribuição de partículas sobre o suporte é mais homogênea quando comparadas ao método BHN. Esta tendência é a mesma observada anteriormente para os eletrocatalisadores de PtRu – MOD 4M. Abaixo as imagens de MET para os eletrocatalisadores de PtRuRh – MOD 4M.



**FIGURA 20:** Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão em baixa resolução para os Eletrocatalisadores de PtRuRh – MOD 4M

As imagens de MET para os eletrocatalisadores de PtRuRh mostram que as partículas estão distribuídas uniformemente sobre o substrato, fato observado anteriormente. O favorecimento de um formato mais esférico (FARRELL; SEVONKAEV; GOIA, 2013) para os eletrocatalisadores modificados pela adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  é uma tendência interessante que pode favorecer a atividade eletrocatalítica.

O histograma para PtRuRh – MOD 4M é exibido na figura 21

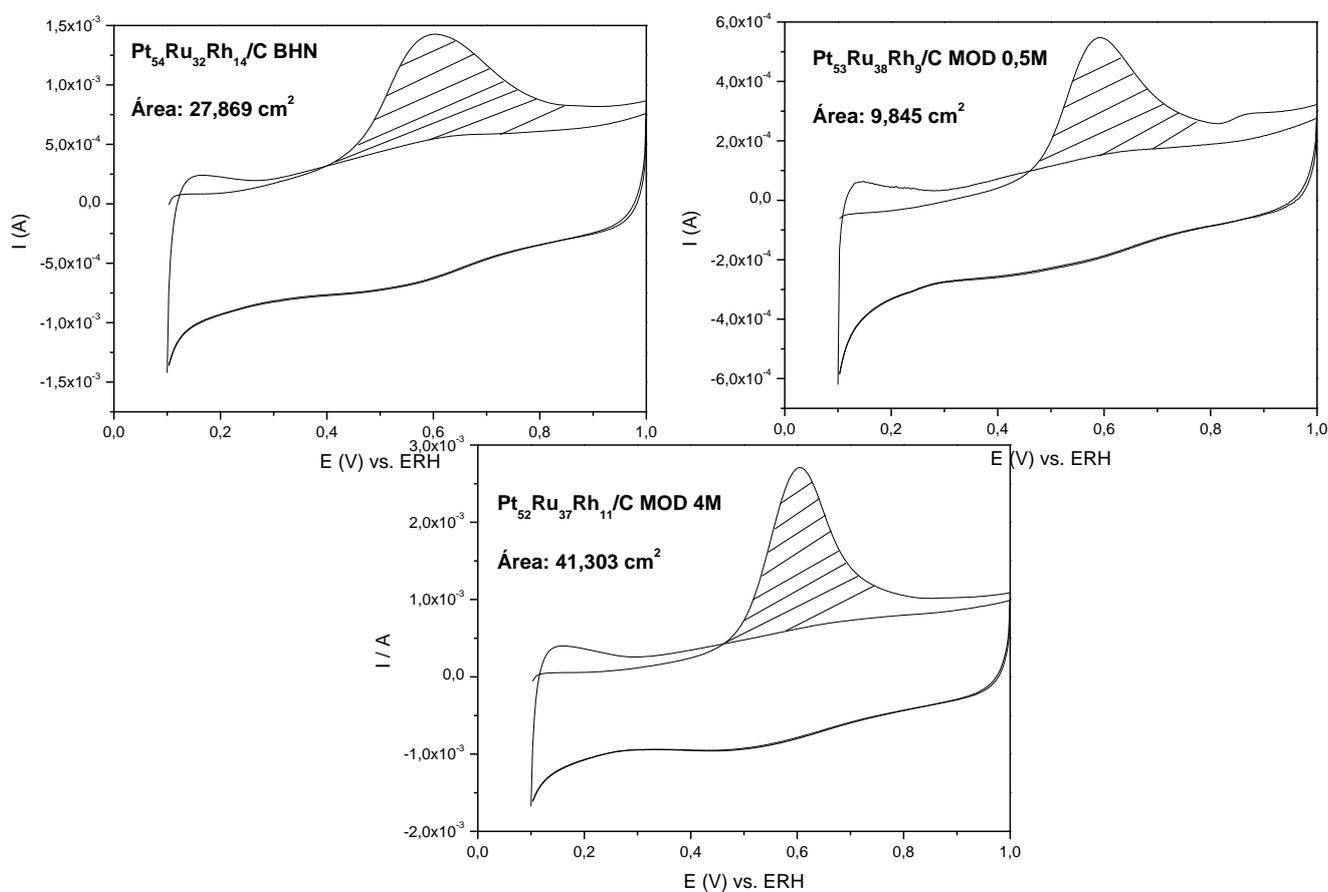


**FIGURA 21:** Histograma de Eletrocatalisadores de PtRuRh – MOD 4M

Neste eletrocatalisador, o tamanho de partícula é coerente com os valores encontrados para DRX (3 nm), porém, a frequência de distribuição é favorecida para valores próximos a 3,5 nm.

### 3.3.3 - Determinação da Área Eletroquimicamente Ativa

A eletro-oxidação de uma monocamada de CO foi realizada com a intenção de determinar os valores das áreas eletroquimicamente ativas. Os voltamogramas estão na figura 22 abaixo:



**FIGURA 22:** Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtRuRh em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $20 \text{ mV/s}$ . As áreas hachurada representam os picos de oxidação do CO para o cálculo dos fatores de normalização.

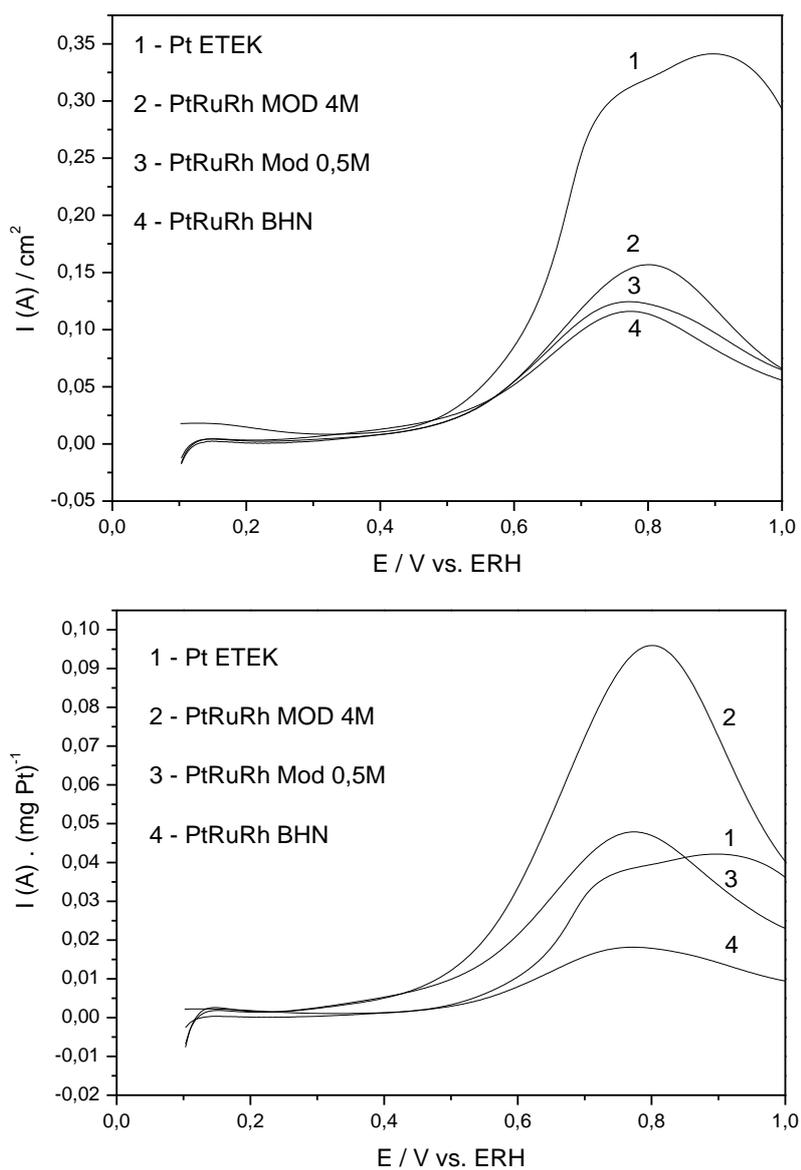
Para os eletrocatalisadores trimetálicos de PtRuRh, o efeito no potencial de início de oxidação foi semelhante àquele observado para PtRu. A exceção é referente ao eletrocatalisador PtRuRh MOD – 4M que reduz em cerca de 0,04 V o valor de potencial quando comparado ao valor observado para o eletrocatalisador de PtRuRh MOD 0.5M. Na tabela 10 abaixo os valores dos potenciais estão estabelecidos.

**TABELA 10:** Potenciais de início da oxidação para a eletro-oxidação de uma monocamada de CO para eletrocatalisadores de PtRuRh em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

<b>Eletrocatalisador</b>	<b>Potencial de Início de Oxidação (V)</b>
Pt <sub>54</sub> Ru <sub>32</sub> Rh <sub>14</sub> /C BHN	0,400
Pt <sub>53</sub> Ru <sub>38</sub> Rh <sub>9</sub> /C MOD 0.5M	0,464
Pt <sub>52</sub> Ru <sub>37</sub> Rh <sub>11</sub> /C MOD 4M	0,460
Pt/C - ETEK – 30%	0,744

### 3.3.4 – Voltametria Cíclica em Solução Ácida de Metanol

Na figura 20 as curvas para a eletro-oxidação de metanol sobre electrocatalisadores de Pt-ETEK e PtRuRh obtidas pela técnica de voltametria cíclica são apresentadas. As correntes foram normalizadas pela eletro-oxidação de uma monocamada de CO



**FIGURA 23:** Varreduras anódicas dos electrocatalisadores de Pt – ETEK e PtRuRh em solução de  $H_2SO_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $H_3COH$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $20 \text{ mV/s}$ .

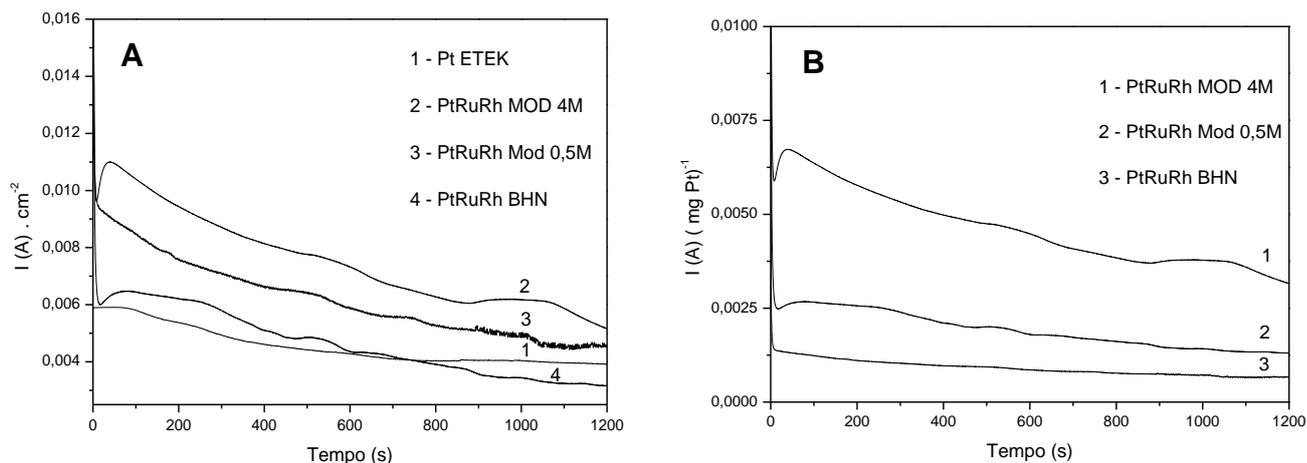
Os voltamogramas da figura 20 reforçam a alta atividade do eletrocatalisador de PtRuRh MOD 4M quando comparados aos outros PtRuRh. Isto pode ser atribuído a distribuição homogênea das partículas no suporte de carbono, menor tamanho de partículas o que possibilita maior área e maior formação de liga com a inserção de ródio e rutênio. Na tabela 11, há referência ao potencial de início de oxidação para o metanol.

**TABELA 11:** Potenciais de início da oxidação de Metanol para os eletrocatalisadores de PtRuRh em solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$

<b>Eletrocatalisador</b>	<b>Potencial de Início de Oxidação (V)</b>
PtRuRh/C BHN	0,384
PtRuRh/C MOD 0.5M	0,364
PtRuRh/C MOD 4M	0,387
Pt – ETEK	0,396

### 3.3.5 – Cronoamperometria em Solução Ácida de Metanol

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados em potencial de 500 mV durante 1200 segundos. Estes experimentos têm por finalidade avaliar o desempenho dos eletrocatalisadores em condições estacionárias. As curvas serão mostradas na figura 25 a seguir:

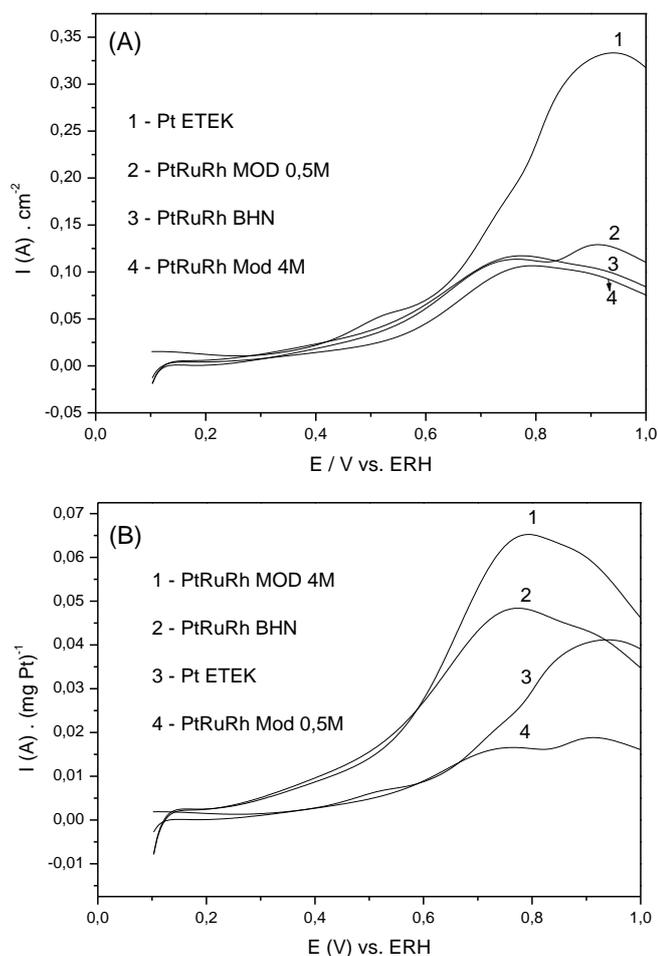


**FIGURA 24:** Curvas Cronoamperométricas para a eletro-oxidação de metanol sobre PtRuRh; (A) correntes normalizadas pela eletro-oxidação de uma monocamada de CO. (B) correntes normalizadas pela massa de Platina presente nos Eletrocatalisadores

As curvas cronoamperométricas mostram valores coerentes de corrente durante o experimento de eletro-oxidação de metanol. A maior atividade do eletrodo PtRuRh – MOD 4M deve-se ao fato deste apresentar maior grau de liga (parâmetro de rede 0,3886 nm) além do efeito de área produzido por apresentar menor tamanho de cristalito (3,0 nm) seguido por PtRuRh – MOD 0,5M que mesmo com baixo grau de liga e maior tamanho de cristalito apresenta atividade eletrocatalítica superior ao eletrocatalisador de PtRuRh BHN. Uma possibilidade para explicar esta diferença pode ser atribuída a algum efeito eletrônico.

### 3.3.6 – Voltametria Cíclica em Solução Ácida de Etanol

Na figura 22 as curvas para a eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores de Pt-ETEK e PtRuRh obtidas pela técnica de voltametria cíclica são apresentadas. As correntes foram normalizadas pela eletro-oxidação de uma monocamada de CO e por massa de Pt.



**FIGURA 25:** Varreduras anódicas dos eletrocatalisadores de Pt – ETEK e PtRuRh em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{OH}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $20 \text{ mV/s}$ . (A) – Normalização por oxidação de uma monocamada de CO; (B) Normalização por massa de Platina

Na figura 25 (A) e (B), as correntes para a eletro-oxidação de Etanol são avaliadas. Para o procedimento com a normalização pela oxidação de monocamada de monóxido de carbono (CO) – (A), as correntes para a varredura anódica mostram que o eletrocatalisador Pt – ETEK apresenta as maiores correntes, embora o potencial de início de oxidação seja o maior de todos. Para os eletrocatalisadores de PtRuRh, as correntes são semelhantes embora PtRuRh BHN e PtRuRh 0,5M sejam levemente superior ao de PtRuRh MOD 4M.

Para os eletrocatalisadores normalizados por massa de Platina as diferenças são nítidas. Isto ocorre por que neste caso, considera-se a massa total de metal presente, ou seja, a área total do catalisador e não a área eletroquimicamente ativa como ocorre no processo de normalização por oxidação de uma monocamada de CO. Neste caso, os eletrocatalisadores de PtRuRh MOD 4M apresentam correntes anódicas de eletro-oxidação de Etanol superiores àqueles observados para os outros eletrocatalisadores.

Um fato importante que ajuda a explicar o desempenho para o eletrocatalisador de PtRuRh MOD 4M é a distribuição das partículas sobre o substrato de carbono vulcam. Nas imagens de MET é possível observar que as partículas estão distribuídas de forma homogênea. Associado ao menor tamanho de partícula e maior formação de liga é possível atribuir a maior atividade a estes fatores.

Os potenciais de início de oxidação estão presentes na tabela 12

**TABELA 12:** Potenciais de início da oxidação de Etanol para os eletrocatalisadores de PtRuRh em solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$

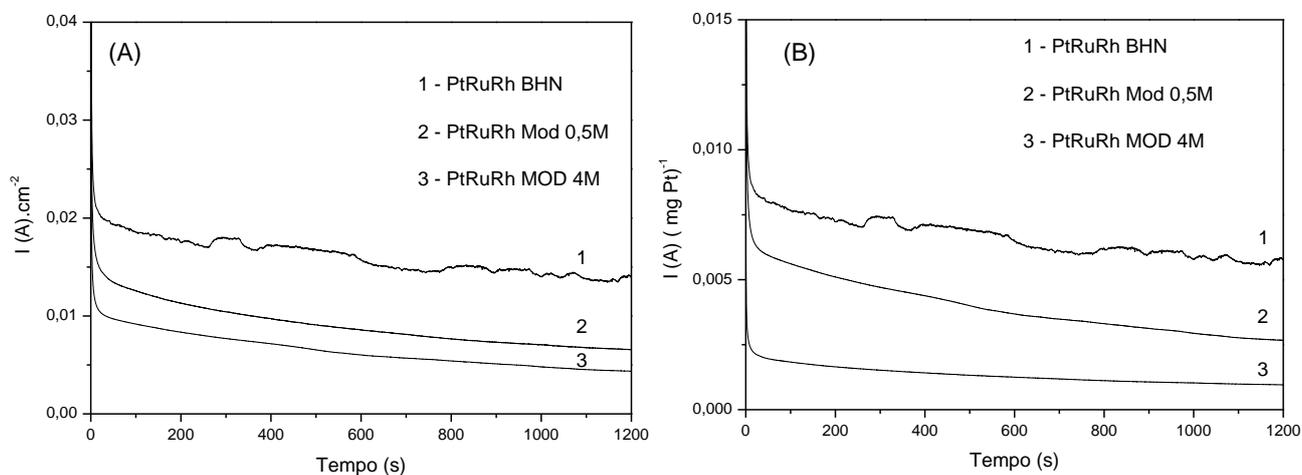
<b>Eletrocatalisador</b>	<b>Potencial de Início de Oxidação (V)</b>
PtRuRh/C BHN	0,245
PtRuRh/C MOD 0.5M	0,253
PtRuRh/C MOD 4M	0,261
Pt – ETEK	0,396

Os valores de PIO para os eletrocatalisadores de PtRuRh mostram que o menor potencial de início de oxidação é o eletrocatalisador de PtRuRh – BHN e o maior valor para PtRuRh MOD 4M.

Como mencionado anteriormente, efeitos de superfície, como a distribuição de partículas mais homogênea, associada ao menor tamanho de partícula e parâmetro de rede menor o que indica a maior formação de liga promove a atividade eletrocatalítica. Entretanto, o eletrocatalisador de PtRuRh - MOD 0.5M apresenta o menor desempenho o que pode ser justificado pelo baixo grau de liga.

### 3.3.7 - Cronoamperometria em Solução Ácida de Etanol

Na figura 26, experimentos de com os eletrocatalisadores de PtRuRh



**FIGURA 26:** Curvas Cronoamperométricas para a eletro-oxidação de etanol: (A) PtRuRh normalizado pela carga de eletro-oxidação de uma monocamada de CO; (B) PtRuRh normalizado por massa de Platina;

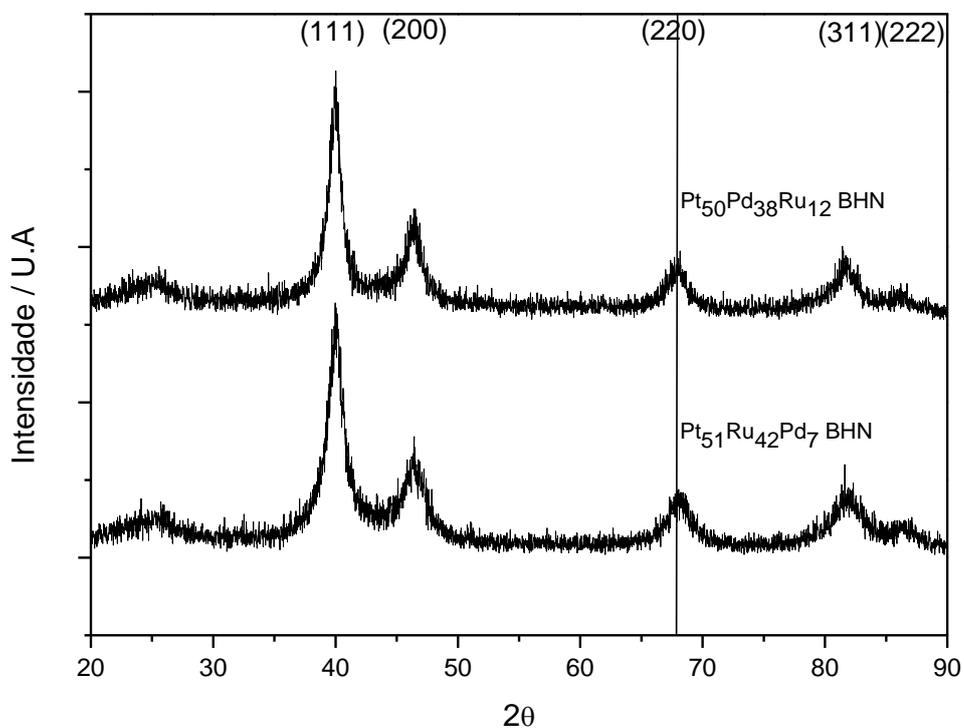
As curvas Cronoamperométricas confirmam o desempenho inferior dos Eletrocatalisadores de PtRuRh modificados para a eletro-oxidação de Etanol. Fatores ainda não elucidados mostram um comportamento muito diferenciado frente a reação de eletro-oxidação de etanol, diferentemente da reação de eletro-oxidação de metanol em que os eletrocatalisadores modificados apresentam maiores atividades fato que pode ser explicado pela melhor distribuição de partículas e menor tamanho de partículas.

### 3.4 – Eletrocatalisadores de PtRuPd

Neste tópico, eletrocatalisadores de diferentes teores de Pd foram preparados com o uso do método borohidreto normal a fim de evidenciar a influência do paládio em substituição ao ródio na atividade eletrocatalítica.

#### 3.4.1 – Difração de Raios – X

A figura 27 a seguir exibe os difratogramas de raios-x para os eletrocatalisadores de PtRuPd preparados com alto e baixo teor de Paládio.



**FIGURA 27:** Padrões de difração de raios-X para os eletrocatalisadores de PtRuPd sintetizados pelo método borohidreto de sódio e as suas modificações. A linha vertical corresponde ao ângulo teórico de Bragg para face cristalográfica (220) da platina.

Os dados obtidos a partir dos difratogramas de Raios-X estão resumidos na tabela 13 abaixo:

**TABELA 13:** Razão atômica (EDX), tamanho de cristalito (Equação de Scherrer) e parâmetro de rede dos eletrocatalisadores.

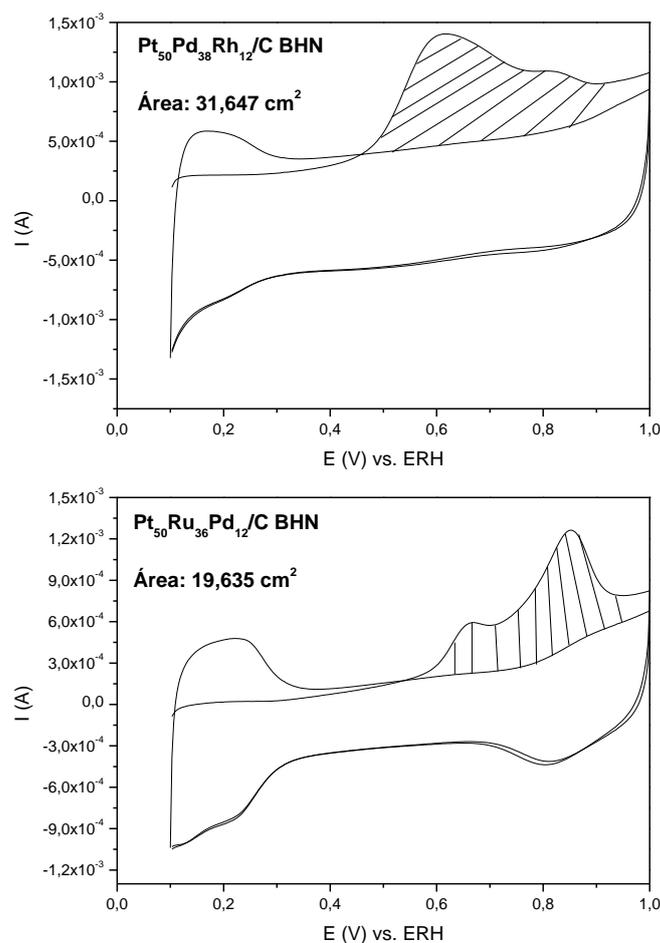
Eletrocatalisador PtRuPd	Tamanho médio de cristalito (nm)	Parâmetro de rede (nm)
Pt <sub>51</sub> Ru <sub>42</sub> Pd <sub>7</sub> /C BHN	4,0	0,3892
Pt <sub>50</sub> Pd <sub>38</sub> Ru <sub>12</sub> /C BHN	5,8	0,3901

É possível observar, que o eletrocatalisador trimetálico com menor teor de Paládio segue a mesma tendência presente nos eletrocatalisadores de PtRuRh, ou seja, há diminuição no parâmetro de rede o que indica a inserção de átomos de Ru no retículo cristalino da platina e formação de liga o que é evidenciado com a diminuição do parâmetro de rede. O tamanho de cristalito, obtido pela equação de Scherrer, mostra semelhança com PtRuRh.

Entretanto, para o eletrocatalisador com alto teor de Paládio, o parâmetro de rede é próximo ao valor para platina pura: Isto pode ser justificado devido o valor do parâmetro de rede do paládio puro ser próximo ao da platina ou ainda, menor formação de liga nestes eletrocatalisadores. Em relação ao tamanho de cristalito, é notável que a maior quantidade de paládio favorece o aumento no tamanho de cristalito.

### 3.4.2 - Determinação da área eletroquimicamente ativa

Os perfis dos voltamogramas para os eletrocatalisadores de PtRuRh tem perfis bem característicos. Para os eletrocatalisadores de PtRuPd há diferenças interessantes:



**FIGURA 28:** Voltamogramas cíclicos dos eletrocatalisadores de PtRuPd em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $20 \text{ mV/s}$ . As áreas hachuradas representam os picos de oxidação do CO para o cálculo dos fatores de normalização.

Para os eletrocatalisadores de PtRuPd, o aumento do teor de Paládio faz com que apareça um pré-pico em aproximadamente  $0,7 \text{ V}$  o que indica a presença de CO fracamente adsorvido na superfície.

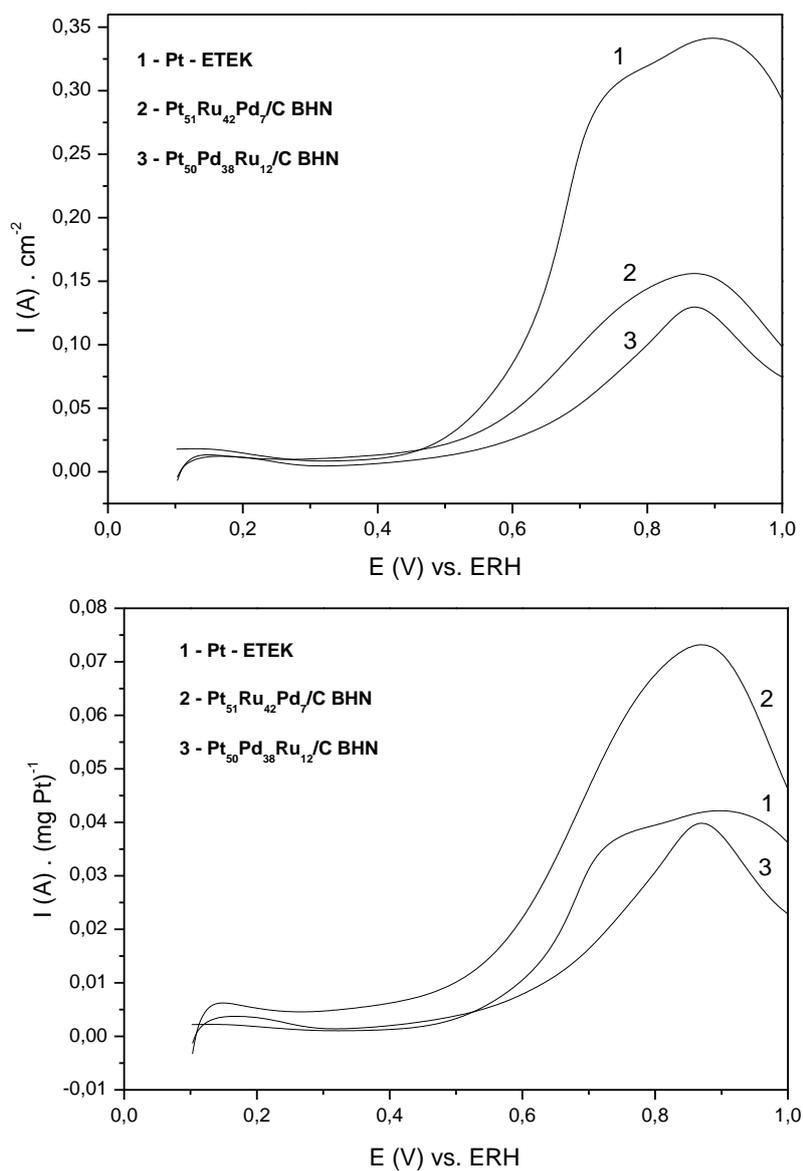
**TABELA 14:** Potenciais de início da oxidação de etanol para eletrocatalisadores de PtRuPd em solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$

<b>Eletrocatalisador</b>	<b>Potencial de Início de Oxidação (V)</b>
Pt <sub>51</sub> Ru <sub>42</sub> Pd <sub>7</sub> /C BHN	0,457
Pt <sub>50</sub> Pd <sub>38</sub> Ru <sub>12</sub> /C BHN	0,549
Pt/C - ETEK – 30%	0,744

Para os eletrocatalisadores de PtRuPd, o aumento do valor de PIO para é evidentemente atribuído a maior quantidade de paládio na liga. Este efeito é indesejável uma vez que está relativamente próximo do valor para Pt – ETEK e desta forma a atividade eletrocatalítica pode ser comprometida

### 3.4.3 – Voltametria Cíclica em Solução Ácida de Metanol

A influência do Paládio nas composições foi investigada. A figura 29 mostra os perfis para este electrocatalisador com a normalização por oxidação de uma monocamada de CO.



**FIGURA 29:** Varreduras anódicas dos electrocatalisadores de Pt – ETEK e PtRuPd em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>3</sub>COH 0,5 mol L<sup>-1</sup> a 20mV/s.

O eletrocatalisador de PtRuPd com alto teor de rutênio apresenta atividade para a eletro-oxidação de metanol, entretanto, é possível observar que a alta concentração de paládio na liga inibe este efeito de alta atividade o que pode ser justificado pelo baixo grau de liga para este eletrocatalisador. Os valores do PIO estão na tabela 15 a seguir:

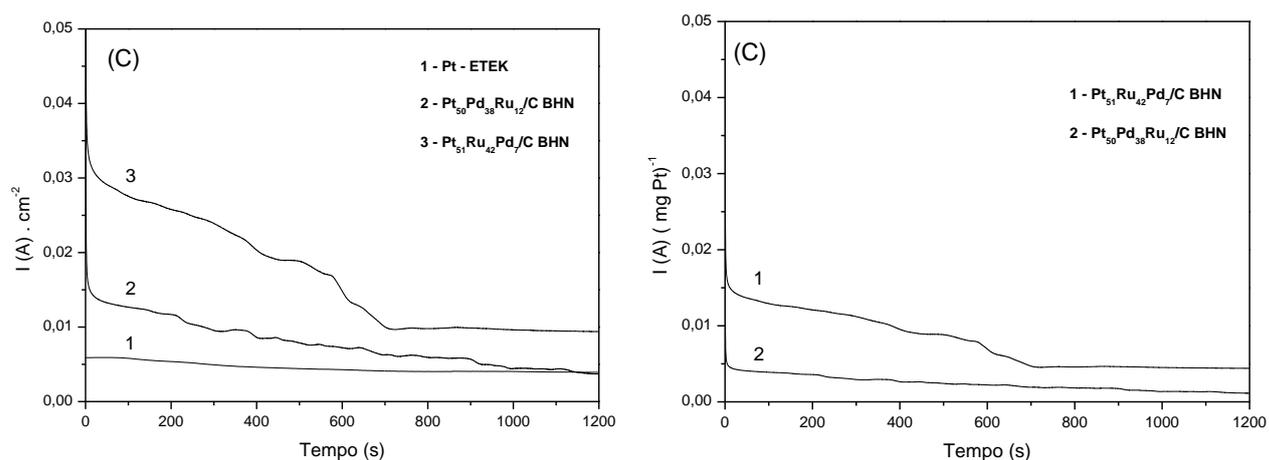
**TABELA 15:** Potenciais de início da oxidação de metanol para os eletrocatalisadores de PtRuPd em solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$

Eletrocatalisador	Potencial de Início de Oxidação (V)
Pt <sub>51</sub> Ru <sub>42</sub> Pd <sub>7</sub> /C BHN	0,361
Pt <sub>50</sub> Pd <sub>38</sub> Ru <sub>12</sub> /C BHN	0,441
Pt – ETEK	0,396

A normalização por massa de Platina reforça que o eletrocatalisador com maior teor de Rutênio apresenta maior atividade mássica quando comparado ao eletrocatalisador com alto teor de Paládio. Este fato corrobora com os valores de parâmetro de rede para estes eletrocatalisadores o que mostra maior grau de liga no eletrocatalisador com maior teor de Rutênio.

### 3.4.4 – Cronoamperometria em Solução Ácida de Metanol

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados em potencial de 500 mV durante 1200 segundos. Estes experimentos têm por finalidade avaliar o desempenho dos eletrocatalisadores em condições estacionárias. As curvas serão mostradas na figura 30 a seguir:



**FIGURA 30:** Curvas Cronoamperométricas para a eletro-oxidação de metanol: PtRuPd. Correntes normalizadas pela eletro-oxidação de uma monocamada de CO.

As curvas Cronoamperométricas mostram de forma comparativa o desempenho dos eletrocatalisadores em condições estacionárias. Os eletrocatalisadores de  $Pt_{51}Ru_{42}Pd_7$ , que mostra comportamento bastante sensível com diminuição brusca da corrente durante o tempo de experimento.

Na figura 30, há ausência de Platina ETEK para efeito comparativo. Isto deve-se as correntes de menor intensidade para este eletrocatalisador e desta forma não haveria diferenças significativas de comportamento para os perfis cronoamperométricos.

As curvas Cronoamperométricas confirmam o desempenho inferior dos Eletrocatalisadores de PtRuPd modificados para a eletro-oxidação de metanol. Tamanho de cristalito grandes e baixo grau de liga justificam de imediato a baixa atividade para estes eletrocatalisadores.

Experimentos realizados com etanol, estão presentes na próxima seção quando os efeitos da substituição ao ródio na liga serão avaliados.

### 3.5 – Experimento de DEMS para Eletrocatalisadores de PtRuRh e PtRuPd

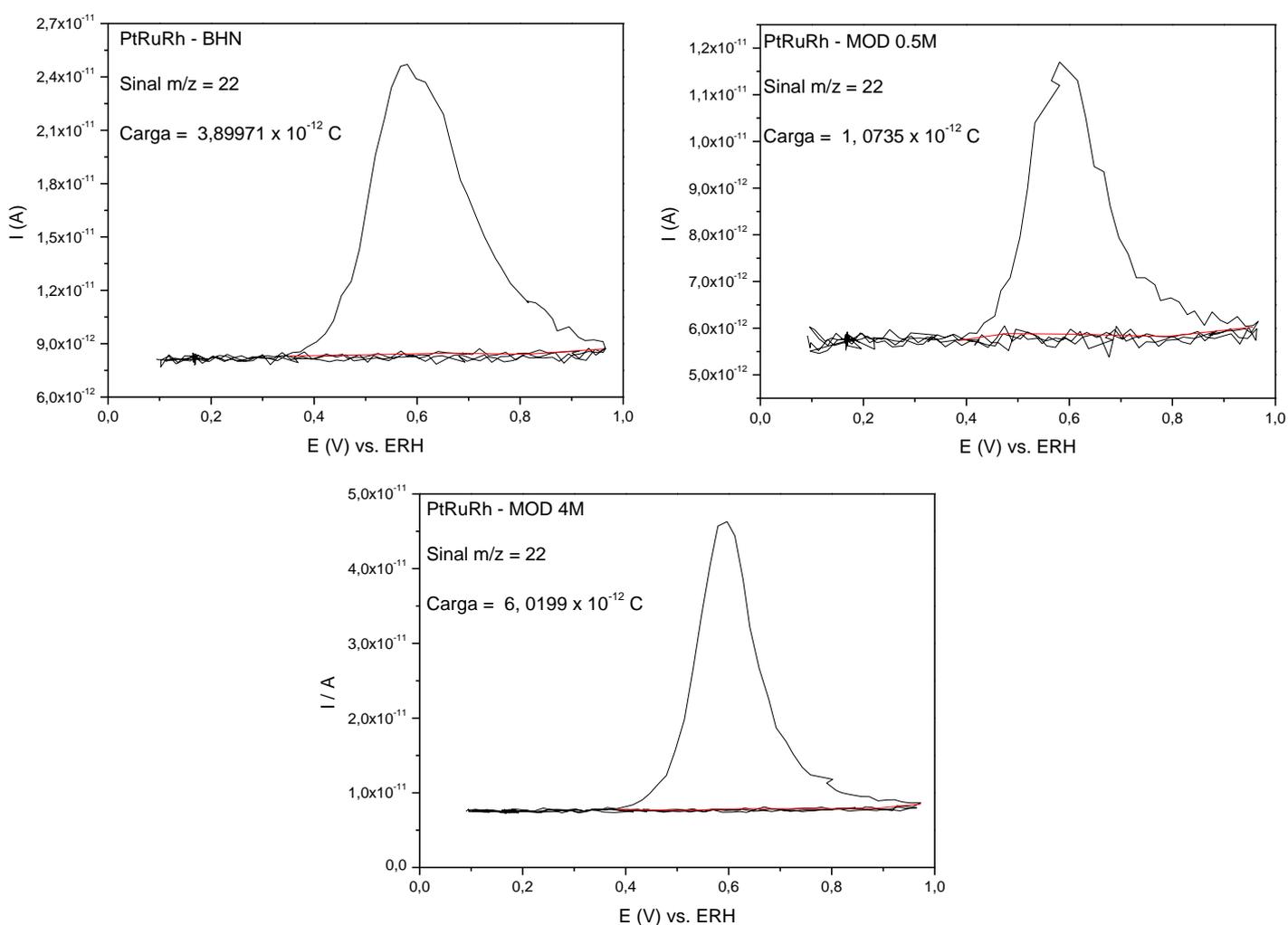
Produtos voláteis provenientes da eletro-oxidação de etanol podem ser mensurados pelo uso da técnica de DEMS (BACH DELPEUCH et al., 2016; CANTANE et al., 2012; CELORRIO et al., 2013; DE SOUZA et al., 2002). O monitoramento de produtos voláteis como acetaldeído e dióxido de carbono (BALTRUSCHAT, 2004) contribui na elucidação do mecanismo da reação e estimativa de conversão direta para a formação do dióxido de carbono. Ácido acético, devido a baixa volatilidade não foi monitorado nestes experimentos.

As correntes iônicas  $m/z = 22$   $[(CO_2)^{++}]$  e  $m/z = 29$   $[(COH)^+]$  são atribuídas ao dióxido de carbono e acetaldeído respectivamente. Nota-se que estas correntes estão relacionadas a fragmentos da molécula de  $CO_2$  que corresponde às correntes iônicas  $m/z = 44$   $[(CO_2)^+]$  e ao acetaldeído  $[(CH_3COH)^+]$  que corresponde as correntes iônicas  $m/z = 44$  e portanto, apresentam a mesma massa o que justifica o monitoramento dos fragmentos.

As atividades dos eletrodos foram normalizadas pelo procedimento de área eletroquimicamente ativa que corresponde a eletro-oxidação de uma monocamada de CO adsorvida na superfície do eletrodo descrito anteriormente. Embora seja possível determinar uma constante de proporcionalidade denominada de constante de calibração do equipamento (CANTANE et al., 2012) e assim estimar a percentagem de conversão de etanol em dióxido de carbono, este procedimento não foi realizado devido as limitações nas condições experimentais.

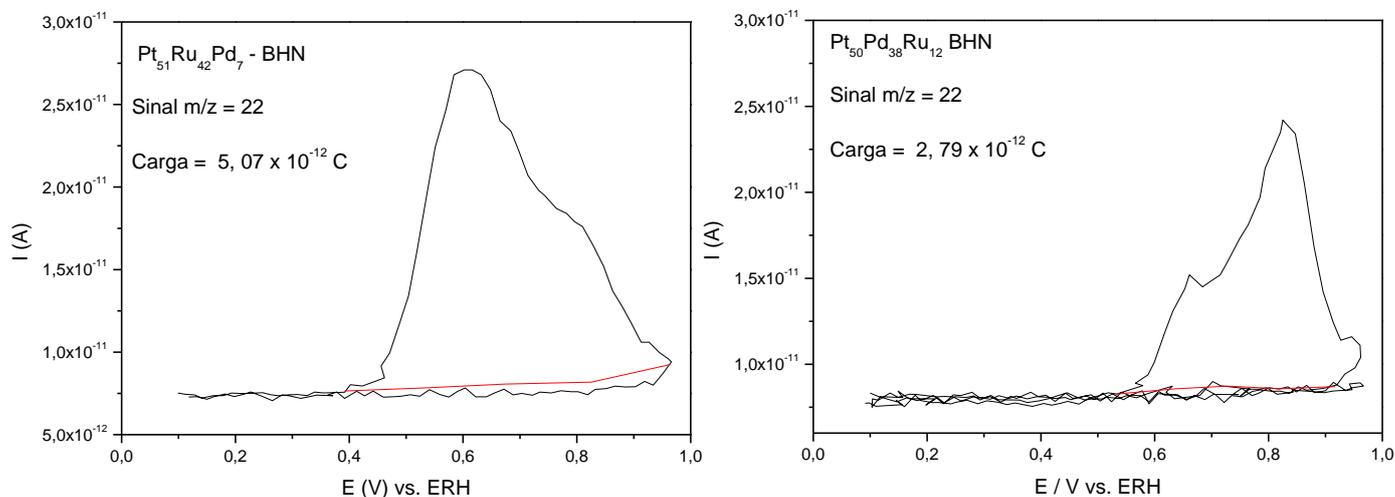
As comparações entre os eletrocatalisadores desta forma, são realizadas através dos os valores de integração das intensidades de massa em intervalos de potenciais de varredura anódica e estabelecer qual eletrocatalisador produziu dióxido de carbono ou acetaldeído.

Os valores da carga a partir da integração dos picos referentes a  $m/z = 22$ , provenientes da eletro-oxidação de uma monocamada de CO estão na figura 31. Com estes valores é possível normalizar cada eletrodo e efetivar as comparações.



**FIGURA 31:** Sinais de corrente iônica obtidos por DEMS referentes aos voltamogramas cíclicos para os eletrodos de PtRuRh durante a eletro-oxidação de CO. Velocidade de varredura:  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

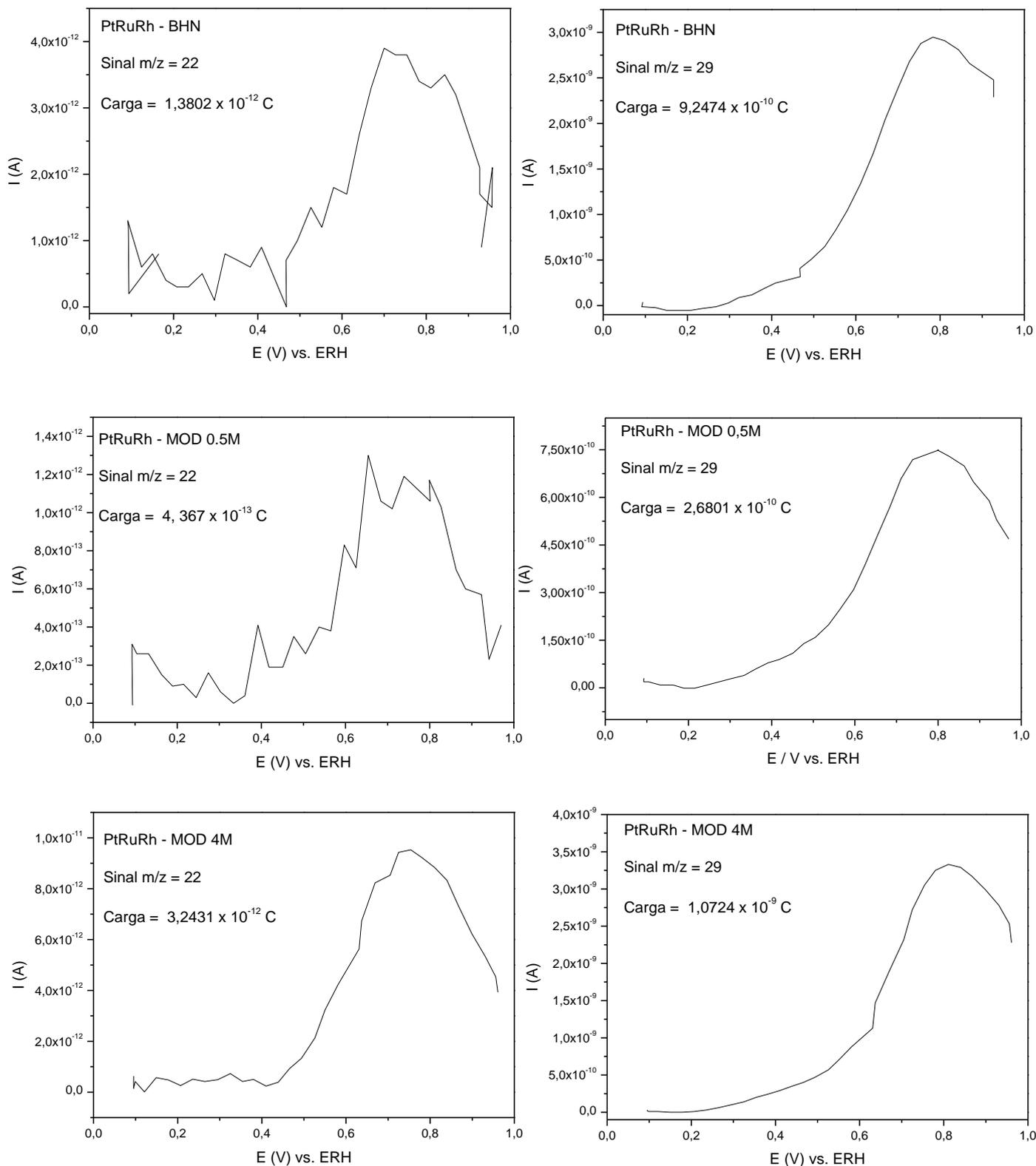
Para os eletrodos de PtRuPd, os voltamogramas cíclicos de massa referentes ao produto  $m/z = 22$  estão na figura 32.



**FIGURA 32:** Sinais de corrente iônica obtidos por DEMS referentes aos voltamogramas cíclicos para os eletrodos de PtRuPd durante a eletro-oxidação de CO. Velocidade de varredura:  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

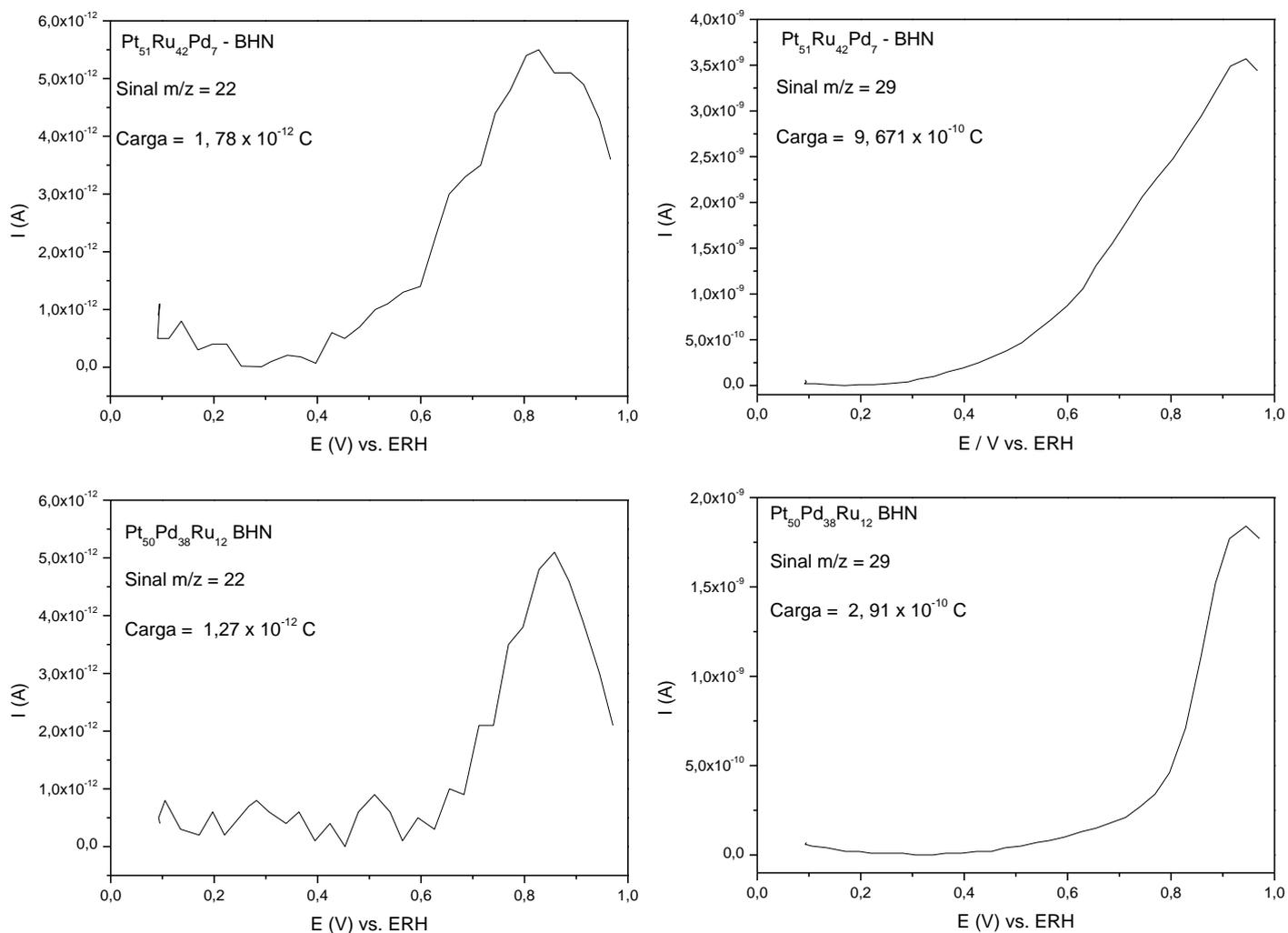
A partir dos valores de correntes iônicas atribuídas ao sinal  $m/z = 22$  provenientes da carga de eletro-oxidação de uma monocamada de CO, é possível determinar a conversão em acetaldeído e dióxido de carbono a partir da eletro-oxidação de etanol. Isto é feito ao dividir a carga iônica do sinal  $m/z = 22$  obtida pela eletro-oxidação de etanol pela carga da eletro-oxidação de CO. Para o sinal  $m/z = 29$ , o procedimento é análogo.

Os voltamogramas cíclicos de massa na figura 33 mostram os diferentes perfis para a eletro-oxidação de etanol sobre os eletrodos de PtRuRh. Os valores das cargas obtidas pela integração dos sinais de massa obtidos também estão presentes.



**FIGURA 33:** Sinais de corrente iônica  $m/z = 22$   $[(CO_2)^{2+}]$  e  $m/z = 29$   $[(COH)^+]$  obtidos por DEMS referentes aos voltamogramas cíclicos para os eletrodos de PtRuRh durante a eletro-oxidação de etanol. Velocidade de varredura:  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Para os eletrocatalisadores de PtRuPd, os voltamogramas cíclicos de massa estão na figura 34 e foram obtidos de maneira análoga àqueles da figura 33.



**FIGURA 34:** Sinais de corrente iônica  $m/z = 22$   $[(\text{CO}_2)^{2+}]$  e  $m/z = 29$   $[(\text{COH})^+]$  obtidos por DEMS referentes aos voltamogramas cíclicos para os eletrodos de PtRuPd durante a eletro-oxidação de etanol. Velocidade de varredura:  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

A tabela 16 mostra os valores das correntes relativas aos sinais  $m/z = 22$  e  $m/z = 29$  para os eletrocatalisadores de PtRuRh e PtRuPd.

**TABELA 16:** Valores de intensidade normalizados para  $m/z = 22$  e  $m/z = 29$

Eletrocatalisadores	Intensidades Normalizadas	
	$m/z = 22$ $[(\text{CO}_2)^{2+}]$	$m/z = 29$ $[(\text{COH})^+]$
PtRuRh BHN	0,355	237
PtRuRh MOD 0.5M	0,407	250
PtRuRh MOD 4M	0,538	178
Pt <sub>50</sub> Pd <sub>38</sub> Ru <sub>12</sub>	0,455	104
Pt <sub>51</sub> Ru <sub>42</sub> Pd <sub>7</sub>	0,351	190

A partir dos dados presentes na tabela 16 é possível explicar as atividades eletrocatalíticas para os eletrocatalisadores de PtRuRh e PtRuPd para a eletro-oxidação de etanol. Os valores para  $m/z = 22$   $[(\text{CO}_2)^{2+}]$  são menores que 1 o que indica que a produção de  $\text{CO}_2$  durante a reação de eletro-oxidação de etanol é devida a intermediários adsorvidos durante a etapa de adsorção dissociativa do etanol. Tão logo que os intermediários são removidos, há grande diminuição na conversão para  $\text{CO}_2$ , fato que pode ser explicado dificuldade de quebra da ligação C-C em potenciais elevados (CANTANE et al., 2012; DE SOUZA et al., 2002).

Os valores expostos na tabela 16 permitem explicar as atividades eletrocatalíticas. Desta forma o eletrocatalisador de PtRuRh BHN apresenta a maior atividade como verificado anteriormente em relação aos trimetálicos. Isto pode ser justificado graças a alta conversão em acetaldeído,  $m/z = 29$  [(COH)<sup>+</sup>] seguido pela menor conversão em CO<sub>2</sub> o que pode indicar menor adsorção de intermediários como o CO. O alto grau de liga (0,3877 nm) e menor tamanho de cristalito (3,8 nm), podem explicar a alta atividade para este eletrocatalisador.

O eletrocatalisador de PtRuRh MOD 0.5M apresenta atividade intermediária. Ao consultar os valores da tabela 16, é possível verificar que há alta conversão em acetaldeído, porém o número relativamente alto do produto volátil  $m/z = 22$  indica a presença de intermediários adsorvidos.

O eletrocatalisador de PtRuRh MOD 4M apresenta menor desempenho durante o processo de eletro-oxidação de etanol. Isto está relacionado com a alta conversão para o produto  $m/z = 22$  o que indica a presença de intermediários adsorvidos. O menor valor para o produto  $m/z = 29$  indica que há pouca conversão para acetaldeído o que explica os menores valores de corrente encontrados durante os experimentos faradaicos.

Para os eletrocatalisadores de PtRuPd, as justificativas para as baixas atividades dos eletrocatalisadores são semelhantes. Os valores expostos na tabela 16 mostram claramente que no eletrocatalisador com alto grau de rutênio apresenta melhor desempenho, porém aquém dos eletrocatalisadores de PtRuRh. Eletrocatalisadores com alto grau de paládio, apresenta o menor desempenho entre os eletrocatalisadores testados com alto grau de recobrimento por espécies adsorvidas e menor conversão para acetaldeído.

#### 4 – CONCLUSÃO

O método Borohidreto de Sódio utilizado neste trabalho mostrou-se bastante eficiente para a redução de íons metálicos em solução. Eletrocatalisadores de PtRu, PtRuRh e PtRuPd com diferentes quantidades de Paládio foram preparados por este método. Neste contexto, a possibilidade de usar um agente complexante como o hidróxido de amônio em diferentes concentrações foi estudada.

Técnicas de Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Transmissão mostraram que ocorre alterações morfológicas nestes Eletrocatalisadores. A formação de liga foi evidenciada com a técnica de Difração de Raios-X, porém a alteração no método modifica os parâmetros de rede dos eletrocatalisadores quando comparados ao método Borohidreto convencional.

Diferentes atividades foram observadas para a eletro-oxidação de Metanol e Etanol. Para Metanol, os Eletrocatalisadores de PtRu – BHN mostraram atividade superior quando comparados aos PtRu – MOD 0,5M e PtRu –MOD 4M fato que pode ser explicado pela menor formação de liga para estes eletrocatalisadores modificados.

Para a Eletro-oxidação de Etanol, os eletrocatalisadores de PtRu apresentam atividades similares àquelas observadas para Metanol. Pelos fatores expostos acima, é possível sugerir que a explicação para as diferentes atividades sejam as mesmas para eletro-oxidação de etanol.

Eletrocatalisadores de PtRuRh modificados apresentam maior atividade para eletro-oxidação de metanol. Efeitos de distribuição de partículas sobre o suporte, menores tamanhos de partículas ajudam a explicar este efeito. Entretanto, o efeito é contrário para a eletro-oxidação de etanol. Neste contexto, experimentos de DEMS mostraram que os eletrocatalisadores de PtRuRh apresentam a seguinte ordem de atividade: PtRuRh MOD 4M < PtRu MOD 0.5M < PtRuRh BHN.

Eletrocatalisadores de PtRuPd mostram atividades diferenciadas devido ao maior teor de rutênio na liga. A inserção de Paládio faz com que o parâmetro de rede fique próximo a Platina pura e, portanto, eletrocatalisadores com alta quantidade de Paládio apresentam atividade inferior quando comparados àqueles com menor quantidade do referido metal. O efeito de área reforça esta teoria pois eletrocatalisadores com alto teor de Paládio apresentam grandes tamanhos de cristalitos.

Estas afirmações são corroboradas pelo experimento de DEMS que mostra que o desempenho destes eletrocatalisadores são inferiores àqueles os quais eletrocatalisadores de PtRuRh são utilizados. Desta forma, a inserção de paládio mostra um efeito maléfico ao eletrocatalisador, principalmente em ligas com alto grau deste metal.

## 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, Flavio Vargas. **Redução de Íons Nitrato em Eletrodos de Paládio Suportados em Carbono**. 2006, p.68. Dissertação de Mestrado- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

ANTOLINI, Ermete. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 1–12, 2007.

ANTOLINI, Ermete.; GONZALEZ, Ernesto Rafael.; Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt–Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH<sub>3</sub>OH and CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH in acid medium. **Catalysis Today**, v. 160, n. 1, p. 28–38, 2011.

BACH, Antoine.; MAILLARD, Frédéric.; CHATENET, Marian.; SOUDANT, Priscillia.; CARSTEN, Cremers. Ethanol oxidation reaction (EOR) investigation on Pt/C, Rh/C, and Pt-based bi- and tri-metallic electrocatalysts: A DEMS and in situ FTIR study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 672–680, 2016.

BAENA-MONCADA, Angélica.; RODRÍGUEZ, Rusbel.; CALDERÓN, Juan.; PASTOR, Helena. Macroporous carbon as support for PtRu catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 8, p. 3964–3969, 2014.

BALTRUSCHAT, Helmut. Differential Electrochemical Mass Spectrometry. **American Society for Mass Spectrometry**, v. 15, p. 1693-1706, 2004.

BERGAMASKI, Kléber. **Dependência da Seletividade da Reação de Eletro-Oxidação de Metanol e Etanol sobre Nanopartículas de Pt/C e PtRh/C**. 2005 p. 139. Tese de Doutorado - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

BRUNO, Mariano.; VIVA, Federico.; PETRUCELLI, Agustina.; CORTI, Horacio. Platinum supported on mesoporous carbon as cathode catalyst for direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 278, p. 458–463, 2015.

CALDERÓN, J. C.; GARCIA, G.; CALVILLO, L.; RODRIGUÉZ, J.L.; LÁZARO, M.J.; PASTOR, E. Electrochemical oxidation of CO and methanol on Pt–Ru catalysts supported on carbon nanofibers: the influence of synthesis method. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 676–686, 2015.

CAMARA, G. A.; LIMA, R. B. DE.; IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p. 812–815, 2004.

CANTANE, D. A.; AMBROSIO, W.F.; CHATENET, M.; LIMA, F.H. Electro-oxidation of ethanol on Pt/C, Rh/C, and Pt/Rh/C-based electrocatalysts investigated by on-line DEMS. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 681, p. 56–65, 2012.

CELORRIO, V.; CALVILLO, L.; MOLINER, R.; PASTOR, E.; LÁZARO, M.J.; Carbon nanocoils as catalysts support for methanol electrooxidation: A Differential Electrochemical Mass Spectrometry (DEMS) study. **Journal of Power Sources**, v. 239, p. 72–80, 2013.

CHEN, Eric. **Thermodynamics and Electrochemical Kinetics**. In: \_\_\_\_\_.CRC Press LLC, Cap. 3, 2003.

CHENG, Y.; JIANG, S. P. Highly effective and CO-tolerant PtRu electrocatalysts supported on poly(ethyleneimine) functionalized carbon nanotubes for direct methanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 99, p. 124–132, 2013.

CHETTY, R.; SCOTT, K. Direct ethanol fuel cells with catalysed metal mesh anodes. **Electrochimica Acta** v. 52, n. September 2006, p. 4073–4081, 2007.

CIAPINA, E. G. **Oxidação eletroquímica de monóxido de carbono sobre nanopartículas de platina não suportadas e influência do suporte na atividade eletrocatalítica de eletrocatalisadores suportados**. 2010, p. 113 Tese de Doutorado - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

COLMATI, Flavio.; LIZCANO-VALBUENA, Willian.; CAMARA, Giuseppe.; TICIANELLI, Edson. Carbon monoxide oxidation on Pt-Ru electrocatalysts supported on high surface area carbon. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 4, p. 474–482, 2002.

COUTANCEAU, C.; BRIMAUD, S.; LAMY, C.; VIGIER, F. Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 6865–6880, 2008.

COUTANCEAU, C.; LEGER, J.; LAMY, C. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. **Topics in Catalysis**, v. 40, n. November, p. 111–121, 2006.

DONG, C.-D.; CHEN, C.-W.; CHENG, C.-F. Platinum particles supported on mesoporous carbons: fabrication and electrocatalytic performance in methanol-tolerant oxygen-reduction reactions. **Scientific Reports**, v. 4, p. 5790, 2014.

FARRELL, B. P.; SEVONKAEV, I. V.; GOIA, D. V. Preparation of dispersed spherical platinum particles with controlled size and internal structure: Versatile and cost-effective route to platinum powders for large scale electronic applications. **Platinum Metals Review**, v. 57, n. 3, p. 161–168, 2013.

FERREIRA, E.C.L.; QUADROS, F.M.; SOUZA, J.P.I de; Desenvolvimento do conjunto membrana eletrodo para célula a combustível de metanol direta. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1313-1319, 2010

FRIEDL, J.; STIMMING, U. Model catalyst studies on hydrogen and ethanol oxidation for fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 101, p. 41–58, 2013.

GARCIA, A. C.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 12, p. 4309–4315, 2008.

GARCÍA, Gonzalo.; NIKOLAOS, Tsiovaras.; PASTOR, E.; PEÑA, Miguel.; FIERRO, José.; MARTINEZ-HUERTA, Maria. Ethanol oxidation on PtRuMo/C catalysts: In situ FTIR spectroscopy and DEMS studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 8, p. 7131–7140, 2012.

GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N.; ROSS, P.; CAIRNS, E. Methanol Electrooxidation on Well-Characterized Pt-Rn Alloys. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 46, p. 12020–12029, 1993.

GASTEIGER, H. A.; ROSS, P. N.; CAIRNS, E. J. LEIS and AES on sputtered and annealed polycrystalline Pt-Ru bulk alloys. **Surface Science Letters**, v. 293, n. 1-2, p. A631, 1993.

GOMES, W.S.; VALENTE, U.L.; SOUZA, J.P. de.; Influência do método de preparação de eletrocatalisadores de PtRu/C sobre a atividade catalítica frente a reação de oxidação de etanol em meio ácido. **Química Nova**, v. 36, n. 4, p. 507-512, 2013

HEINZEL, A.; BARRAGÁN, V. M. Review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 84, n. 1, p. 70–74, 1999.

HOFFMAN, R. L. **Advances in Fuel Cells**. Oxford: Elsevier, 2007

HOGARTH, M.; **Prospects of the Direct Methanol Fuel Cell**. Press LLC, Cap. 7, 2003.

HYUN, M.; KIM, S.; LEE, B.; PECK, D.; SHUL, Y.; JUNG, D.; Effect of NaBH<sub>4</sub> concentration on the characteristics of PtRu / C catalyst for the anode of DMFC prepared by the impregnation method. **Catalysis Today**, v. 132, p. 138–145, 2008.

JEON, M. K.; MCGINN, P. J. Improvement of methanol electro-oxidation activity of PtRu / C and PtNiCr / C catalysts by anodic treatment. **Journal of Power Sources**, v. 188, p. 427–432, 2009.

JEON, M. K.; ZHANG, Y.; MCGINN, P. J. Effect of reduction conditions on electrocatalytic activity of a ternary PtNiCr / C catalyst for methanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta** v. 54, p. 2837–2842, 2009.

JIANG, L.; COLMENARES, L.; JUSYS, Z.; SUN, Q.G.; BEHM, R.J.; Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt / SnO<sub>x</sub> / C catalysts with varied Pt : Sn ratio. **Electrochimica Acta** v. 53, p. 377–389, 2007.

JURZINSKY, T.; CREMERS, C.; JUNG, F.; TÜBKE, J. Development of materials for anion-exchange membrane direct alcohol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 11569–11576, 2015.

KAWAGUCHI, T.; RACHI, Y.; SUGIMOTO, W.; MURAKAMI, Y.; TAKASU, Y.; Performance of ternary PtRuRh/C electrocatalyst with varying Pt:Ru:Rh ratio for methanol electro-oxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 10, p. 1117–1125, 2006.

LEE, S.-Y.; PARK, J.-M.; PARK, S.-J. Roles of nitric acid treatment on PtRu catalyst supported on graphite nanofibers and their methanol electro-oxidation behaviors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 29, p. 16468–16473, 2014.

LEELARUJI, K.; HUNSOM, M. Alcohol reduction-mediated preparation of a nano-scale Pt/C electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in PEM fuel cells. **Renewable Energy**, v. 35, n. 11, p. 2422–2430, 2010.

LIMA, F. H. B.; PROFETI, D.; LIZCANO-VALBUENA, W.H.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R.; Carbon-dispersed Pt – Rh nanoparticles for ethanol electro-oxidation . Effect of the crystallite size and of temperature. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 617, p. 121–129, 2008.

LIMA, F. H. B.; GONZALEZ, E. R. Electrocatalysis of ethanol oxidation on Pt monolayers deposited on carbon-supported Ru and Rh nanoparticles. **Applied Catalysis** v. 79, p. 341–346, 2008.

LINARES, J. J.; ZIGNANI, S. C.; GONZALEZ, E.R.; Ethanol oxidation on a high temperature PBI-based DEFC using Pt/C, PtRu/C and Pt<sub>3</sub>Sn/C as catalysts. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 43, n. 2, p. 147–158, 2013.

LIU, J.; WANG, H.; WU, C.; ZHAO, Q.; WANG, X.; YI, L.; Preparation and characterization of nanoporous carbon-supported platinum as anode electrocatalyst for direct borohydride fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 12, p. 6729–6736, 2014.

LÓPEZ-SUÁREZ, F. E.; BUENO-LÓPEZ, A.; EGUILUZ, K.I.B.; SALAZAR-BANDA.; Pt-Sn/C catalysts prepared by sodium borohydride reduction for alcohol oxidation in fuel cells: Effect of the precursor addition order. **Journal of Power Sources**, v. 268, p. 225–232, 2014.

LU, G.-P.; MA, X.-B.; YANG, H.-F.; KONG, D.-S.; FENG, Y.-Y. Highly active Pt catalysts promoted by molybdenum-doped SnO<sub>2</sub> for methanol electrooxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 17, p. 5889–5896, 2015.

MAILLARD, F.; EIKERLING, M.; CHERSTIOUK, O. V.; SCHREIER, S.; STIMMING, U. Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: the role of surface mobility. **Faraday discussions**, v. 125, p. 357–377; discussion 391–407, 2004.

MARTÍNEZ-HUERTA, M. V.; TSIIOUVARAS, N.; PEÑA, M.A.; FIERRO, J.L.G.; PASTOR, E. Electrochemical activation of nanostructured carbon-supported PtRuMo electrocatalyst for methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 26, p. 7634–7642, 2010.

NAKAGAWA, N.; KANEDA, Y.; WAGATSUMA, M.; TSUJIGUCHI, T. Product distribution and the reaction kinetics at the anode of direct ethanol fuel cell with Pt/C, PtRu/C and PtRuRh/C. **Journal of Power Sources**, v. 199, p. 103–109, 2012.

RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H. A; ROSS, P. N. **Structure and Chemical Composition of a Supported Pt-Ru Electrocatalyst for Methanol Oxidation** *Journal of Catalysis*, 1995. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6WHJ-45PTN67-5S/2/6eb27757a9d5fa5d4e5bb316da64935e> Acesso em: 30. nov. 2015

SHAO, M. H.; ADZIC, R. R. Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: in situ ATR-SEIRAS study. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 12, p. 2415–2422, 2005.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P.W.; **Química Inorgânica**, 3. ed. Porto Alegre: Bookman Editora, 2003, 811p.

SOUZA, J. P. I.; IWASITA, T.; NART, F.C.; VIELSTICH, W. Performance evaluation of porous electrocatalysts via normalization of the active surface. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, n. 1, p. 43–48, 2000.

SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S.L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E.R.; NART, F.C. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 38, p. 9825–9830, 2002.

STEVANOVIĆ, S.; TRIPKOVIC, D.; POLETI, D.; ROGAN, J.; JOVANOVIĆ, V.M. Microwave synthesis and characterization of Pt and Pt-Rh-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 76, n. 12, p. 1673–1685, 2011.

TAKASU, Y.; ITAYA, H.; IWASAKI, T.; MIYOSHI, R.; MURAKAMI, Y. Size effects of ultrafine Pt–Ru particles on the electrocatalytic oxidation of methanol. **Chemical Communications**, n. 4, p. 341–342, 2001.

TAKASU, Y.; KAWAGUCHI, T.; SUGIMOTO, W.; MURAKAMI, Y. Effects of the surface area of carbon support on the characteristics of highly-dispersed Pt-Ru particles as catalysts for methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 25–26, p. 3861–3868, 2003.

TELIZ, E.; DIAZ, V.; PEREZ, I.; CORENGIA, M.; ZINOLA, C.F. Carbon supported Pt, Ru and Mo catalysts for methanol electrooxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 19, p. 14761–14768, 2012.

THOMPSETT, D. **Fuel cell technology handbook**, Press LLC, Cap. 6, 2003.

TSIAKARAS, P. E. PtM / C ( M = Sn , Ru , Pd , W ) based anode direct ethanol – PEMFCs : Structural characteristics and cell performance. **Journal of Power Sources**, v. 171, p. 107–112, 2007.

VASQUEZ, L.O.; **Fuel cell research trends**. New York, Nova Science Publishers, 2007. 500p.

WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol Electrooxidation on a Carbon-Supported Pt Catalyst: Reaction Kinetics and Product Yields Ethanol Electrooxidation on a Carbon-Supported Pt Catalyst: Reaction Kinetics and Product Yields. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 50, p. 19413-19424, 2004.

WANG, W.; WANG, H.; KEY, J.; LINKOV, V.; JI, S.; WANG, R. Nanoparticulate TiO<sub>2</sub>-promoted PtRu/C catalyst for methanol oxidation: TiO<sub>2</sub> nanoparticles promoted PtRu/C catalyst for MOR. **Ionics**, v. 19, n. 3, p. 529–534, 2013.

WILLSAU, J.; HEITBAUM, J. Elementary steps of ethanol oxidation on Pt in sulfuric acid as evidenced by isotope labelling. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 194, n. 1, p. 27–35, 1985.

WU, Y.-N.; LIAO, S.-J.; LIANG, X.-Z. Ultralow platinum-loading PtPdRu@PtRuIr/C catalyst with excellent CO tolerance and high performance for the methanol oxidation reaction. **Rare Metals**, v. 33, n. 3, p. 337–342, 2013.

YOUN, D. H.; BAE, G.; HAM, J.H.; LEE, J.S. Electrocatalysts for electrooxidation of methyl formate. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, n. 1-2, p. 309–316, 2011.