

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**SÍNTESE DE NANOFIOS DE PLATINA E PLATINA-RUTÊNIO PARA
USO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL**

Autor: Gláucia Regina de Oliveira Almeida

Orientadores: Prof^a Katlin Ivon Barrios Eguiluz, D.Sc.

Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

26 de abril de 2013

SÍNTESE DE NANOFIOS DE PLATINA E PLATINA-RUTÊNIO PARA O USO EM
CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Gláucia Regina de Oliveira Almeida

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:



Katlin Ivon Barrios Eguiluz, D.Sc.



Giancarlo Richard Salazar Banda, D.Sc.



Gilberto Maia, D.Sc.



Eliane Bezerra Cavalcanti, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2013

FICHA CATALOGRÁFICA

A447s Almeida, Gláucia Regina de Oliveira.
Síntese de nanofios de platina e rutênio para o uso em células a combustível / Gláucia Regina de Oliveira Almeida; orientadores: Katlin Ivon Barrios Eguiluz, Giancarlo Richard Salazar Banda. – Aracaju, 2013.

95 p.: il. ;
Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) –
Universidade Tiradentes, 2013.

1. Células a combustível. 2. nanofios. 3. Oxidação do metanol. 4. Platina.
5. Eletroquímica. 6. Engenharia de processos. I. Eguiluz, Katlin Ivon Barrios
(orient.). II. Banda, Giancarlo Richard Salazar (orient.). III. Universidade Tiradentes.
IV. Síntese de nanofios de platina e platina-rutênio para uso em células a combustível.

CDU: 544.6

Dedicatória

...primeiramente a **Deus**.

Dedicatória

Aos meus super-pais **Anilde** e **Alfredo**

Ao meu amado esposo **Alisson Alex**

Aos meus queridos irmãos **Glessiane** e **Argemiro**

por sempre participarem de todos os momentos.

(Em memória de **Ivo do Prado**, **Neusa Meneses**).

Agradecimentos

Primeiramente e principalmente a Deus todo-poderoso pelo dom da vida e pelo seu imenso amor, sempre me guiando, dando-me forças para aprender e crescer durante cada momento da minha vida.

Aos meus pais Anilde e Alfredo exemplos de vida, amor incondicional, dedicação, respeito e por sempre sonhar junto comigo. Amo vocês sem limites.

Ao meu esposo Alisson Alex por todo o amor dispensado, compreensão nos momentos de ausência e por sempre lutar junto comigo para a concretização dos nossos sonhos. O limite do nosso amor é o infinito.

Aos meus irmãos Glessiane e Argemiro por todo o amor, carinho, amizade, broncas, puxões de cabelos e por me incentivarem sempre. Vocês são parte da minha vida. Amo infinitamente.

Ao meu voinho Ivo do Prado (in memorian) e a minha voinha Neusa Meneses (in memorian) por acreditarem sempre em mim e se dedicarem para alcançar os meus objetivos que através do seu carinho colaboraram para que me tornasse mais forte e seguisse adiante. Aos demais membros da família Almeida e Oliveira que, além da amizade, ajudaram de uma forma ou de outra durante essa jornada, em especial a minha prima Alayse e minha tia Ivone por todo o apoio.

Aos meus orientadores Dr^a Katlin Ivon Barrios Eguiluz e Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda pela amizade, confiança, apoio, atenção, grande paciência e empenho em me auxiliar em diversos momentos e pelos valiosos ensinamentos tanto profissionais como pessoais e por garantir os meios necessários ao longo de desenvolvimento deste trabalho.
MEU MUITO OBRIGADA!

Ao Dr. Álvaro Silva Lima pela disponibilidade em nos atender, pelo apoio e empenho em manter a infra-estrutura do programa de mestrado e doutorado em engenharia de processos da Universidade Tiradentes.

Ao Dr. Luís Pereira da Costa pelo seu conhecimento e por ceder com gentileza seu tempo para realização das medidas de MET das amostras.

Ao Dr. Ronaldo Santos Silva pelo apoio dispensado durante as análises de DRX e por ter aberto as portas do seu laboratório no Departamento de Física da UFS.

Agradeço a prof.^a Dr^a Eliane Bezerra Cavalcante por ter sido sempre acessível, disponibilizando seu laboratório e equipamentos sempre que necessário.

Aos professores participantes da banca por contribuírem para o aprofundamento do trabalho.

A minha grande amiga Lucileide pela amizade, carinho e por cada palavra de incentivo.

Aos meus amigos da turma de mestrado 2011, especialmente, Ana Cláudia, Fabiane, Roberto, Bruno, Jaci, Fernando, Veruska, Vanessinha, Maíra, Lays, Elayne e Marcela pelas horas de choro, desespero, alegrias, incertezas, incentivos. Sem essa força muita coisa não seria possível. Nosso refrão era: “Foge! Foge mulher maravilha. Foge! Foge! Com o super-man.” Obrigada amigos pela amizade e força.

A minha família do LEN, em especial, Lays, Tarciso, Joãozinho, Gabriel por todo carinho, apoio nos momentos da saída da sala da justiça, quem não lembra? por serem tão presentes em minha vida e pelos momentos de descontração nos momentos mais complicados do mestrado. Vocês são demais.

A professora M.Sc. Nair Leonarda de Souza pelo apoio e força para realização do mestrado.

Aos professores do programa PEP-UNIT que me auxiliaram durante a minha formação.

Ao ITP-UNIT pelas instalações dos laboratórios e conhecimentos científicos adquiridos.

A FAPITEC-SE pela bolsa de estudo concedida.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização de mais uma etapa vencida, meus eternos agradecimentos.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

SÍNTESE DE NANOFIOS DE PLATINA E PLATINA-RUTÊNIO PARA USO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Gláucia Regina de Oliveira Almeida

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento, via redução química, de nanofios de platina e nanofios de platina-rutênio suportados em pó de carbono para a eletrooxidação de metanol em meio ácido. Nos nanofios de Pt–Ru/C, foi variada a proporção atômica entre a platina e o rutênio, e a proporção de metal/carbono foi mantida constante em 40%. Os nanocatalisadores foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e voltametria cíclica, mostrando que os nanofios apresentaram a estrutura cúbica de face centrada da Pt e se arranjaram em formatos de estrela. A incorporação do rutênio nos nanofios de Pt/C melhorou a eficiência dos mesmos frente à eletrooxidação de metanol. O potencial de início de oxidação para os nanofios Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C (0,32 V vs. Eletrodo de hidrogênio preparado na mesma solução - EHMS) deslocou-se 0,19 V para valores menos positivos frente ao potencial de oxidação observado para a Pt/C da E-Tek (0,51 V vs. EHMS). Os nanofios Pt–Ru/C são assim materiais promissores como ânodos para as células a combustível de metanol direto.

Palavras-chave: células a combustível, nanofios, oxidação do metanol, eletrocatalise, eletroquímica.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

Nanowire synthesis platinum and platinum-ruthenium for use in a fuel cell

Gláucia Regina de Oliveira Almeida

ABSTRACT

This work had as goal, through chemical reduction, the synthesis of platinum and platinum-ruthenium nanowires supported on carbon powder for the electro-oxidation of methanol in acid medium. The Pt–Ru/C nanowires, had atomic proportion varied between platinum and ruthenium, and final metal/carbon proportion was maintained constant at 40%. The nanocatalyst were characterized by x-ray diffraction, transmission electronic microscopy, cyclic voltammetry, showing nanowires presenting face centered cubic structure of Pt and arrangements like a star shape. The incorporation of ruthenium to the nanowires of Pt/C enhanced their efficiency towards methanol electro-oxidation. The onset potential for Pt_{0.60}Ru_{0.40}/C nanowires (0.32 V vs hydrogen electrode in the same solution - HESS) was dislocated 0.19 V to less positive values compared to the onset potential observed for Pt/C from E-Tek (0.51 V vs HESS). The Pt–Ru/C nanowires are therefore promising materials for use as anodes in direct methanol fuel cells.

Keywords: fuel cell, nanowire, methanol oxidation, electrocatalysis, electrochemistry.

SUMÁRIO

RESUMO	IX
ABSTRACT	X
1. INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVO GERAL.....	4
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	6
2.2 OXIDAÇÃO DE METANOL.....	15
2.3 ELETROCATALISADORES PLATINA-RUTÊNIO PARA OXIDAÇÃO DE METANOL.....	18
2.4 NANOFIOS.....	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	28
3.1 SOLUÇÕES DE TRABALHO.....	28
3.2 FUNCIONALIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DO SUPORTE DE CARBONO VULCAN XC-72.....	29
3.3 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	30
3.4 CÉLULA ELETROQUÍMICA E ELETRODOS.....	32
3.5 PREPARO DOS ELETRODOS.....	33
3.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS ELETROCATALISADORES.....	36
3.6.1 Difração de raios X.....	36
3.6.2 Energia Dispersiva de raios X.....	37
3.6.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	38
3.7 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E ELETRO-OXIDAÇÃO DE METANOL.....	38
3.7.1 Voltametria cíclica.....	38
3.7.2 Cronoamperometria.....	39
3.7.3 Diagramas de Tafel.....	40
3.7.4 Estabilidade eletroquímica.....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	41
4.1.1 Caracterização por Difratomia de Raios X (DRX).....	41
4.1.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	46
4.2 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS.....	48
4.2.1 Caracterização Eletroquímica dos Nanocatalisadores.....	48
4.2.2 Oxidação Eletroquímica de Metanol.....	51
4.2.3 Cronoamperometria.....	57
4.2.4 Curvas de polarização.....	59
4.2.5 Estabilidade eletroquímica dos nanofios.....	63
5. CONCLUSÕES	67
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	68
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

LISTA DE ABREVIACÕES

AFC = Alkaline Fuel Cell

CFC = Cúbica de Face Centrada

DAFC = Direct Alcohol Fuel Cell

DDB = Dimante Dopado com Boro

DMFC = Direct Methanol Fuel Cell

DRX = Difractometria de Raios-X

ECSA = Electrochemical Surface Area

EDX = Energia Dispersiva de Raios-X

EHMS = Eletrodo de Hidrogênio na Mesma Solução

IEA = International Energy Agency

JCPDS = Joint Committee of Power Diffraction Standards

MCFC = Molten Carbonate Fuel Cell

MET = Microscopia Eletrônica de Transmissão

NASA = National Aeronautics and Space Administration

PAFC = Phosphoric Acid Fuel Cell

PEMFC = Proton Exchange Membrane Fuel Cell

ROE = Reação de Oxidação de Metanol

SOFC = Solid Oxide Fuel Cell

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1. Funcionalização do Carbono.....	30
ESQUEMA 2. Detalhamento da preparação dos nanofios, sendo: (1) Nanofios de Pt/C e (2) Nanofios Pt-Ru/C.....	32

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Célula eletroquímica de metanol direto.....	13
FIGURA 2. Ilustração de algumas formas encontradas de nanoestruturas de Pt, onde as faces amarelas representam os planos (100) e as azuis, os planos (111).....	25
FIGURA 3. Representação esquemática da célula eletroquímica de um compartimento e três eletrodos.....	33
FIGURA 4. Representação esquemática do eletrodo de trabalho (DDB).....	34
FIGURA 5. Eletrodos utilizados na célula eletroquímica.....	35
FIGURA 6. (A) Eletrodo de DDB sem depósito de catalisador e (B) Uma quantidade de pó catalisado depositado sobre a superfície do DDB.....	36
FIGURA 7. Difratogramas de raios X obtidos para os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução química.....	43
FIGURA 8. Estudo realizado por EDX dos nanofios de Pt-Ru/C obtidos pelo método de redução química.....	45
FIGURA 9. Micrografias obtidas por MET dos nanofios de Pt/C sem suporte de carbono obtidos pelo método de redução química.....	46
FIGURA 10. Micrografias obtidas por MET dos nanofios de Pt/C e dos nanofios de Pt-Ru/C pelo método de redução química.....	47
FIGURA 11. Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre os nanofios Pt/C no eletrólito de suporte H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (\longrightarrow) varredura anódica (\longleftarrow) varredura catódica.....	49
FIGURA 12. Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os nanofios de: Pt/C, $\text{Pt}_{0,80}\text{Ru}_{0,20}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,70}\text{Ru}_{0,30}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,60}\text{Ru}_{0,40}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{Ru}_{0,50}/\text{C}$ no eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	51
FIGURA 13. Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sobre os eletrodos de Pt e Pt-Ru sem suporte de carbono em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	52
FIGURA 14. Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sobre os eletrodos: (A)-(B) Pt/C, e Pt-Ru/C da E-Tek, (C) nanofios de Pt/C, (D) $\text{Pt}_{0,80}\text{Ru}_{0,20}/\text{C}$, (E) $\text{Pt}_{0,70}\text{Ru}_{0,30}/\text{C}$, (F) $\text{Pt}_{0,60}\text{Ru}_{0,40}/\text{C}$ e (G) $\text{Pt}_{0,50}\text{Ru}_{0,50}/\text{C}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (H) Ampliação da região dos voltamogramas do início da oxidação, mostrando somente as varreduras anódicas.....	54

FIGURA 15. Curvas cronoamperiométricas em 0,5 mol L ⁻¹ de metanol em meio (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) em potencial anódico de 0,6 V, durante 600 segundos sobre o eletrodo Pt/C e Pt-Ru/C da E-Tek; e nanofios Pt/C; Pt _{0,80} Ru _{0,20} /C; Pt _{0,70} Ru _{0,30} /C; Pt _{0,60} Ru _{0,40} /C; Pt _{0,50} Ru _{0,50} /C.....	58
FIGURA 16. Curvas de polarização em estado estacionário representadas como diagramas de Tafel, para oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido dissolvido em H ₂ SO ₄ mol L ⁻¹ , obtidos sobre os eletrocatalisadores: Pt/C e Pt-Ru/C da E-Tek; e nanofios Pt/C; Pt _{0,80} Ru _{0,20} /C; Pt _{0,70} Ru _{0,30} /C; Pt _{0,60} Ru _{0,40} /C; Pt _{0,50} Ru _{0,50} /C.....	61
FIGURA 17. Estabilidade eletroquímica para oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ mol L ⁻¹) obtidos sobre os nanofios Pt/C; Pt _{0,80} Ru _{0,20} /C; Pt _{0,70} Ru _{0,30} /C; Pt _{0,60} Ru _{0,40} /C; Pt _{0,50} Ru _{0,50} /C.....	65
FIGURA 18. Comparação das estabilidades eletroquímicas para oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ mol L ⁻¹) obtidos sobre os nanofios Pt/C; Pt _{0,80} Ru _{0,20} /C; Pt _{0,70} Ru _{0,30} /C; Pt _{0,60} Ru _{0,40} /C; Pt _{0,50} Ru _{0,50} /C.....	67

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Tipos de células a combustível.....	10
TABELA 2. Reagentes utilizados.....	29
TABELA 3. Composições molares dos compósitos de nanofios sintetizados.....	31
TABELA 4. Parâmetros estruturais obtidos pela técnica de DRX para os eletrocatalisadores.....	44
TABELA 5. Potenciais de início e picos de corrente de oxidação de metanol dos eletrocatalisadores.....	56
TABELA 6. Parâmetros obtidos nos diagramas de Tafel da Figura 12: Potencial de início da reação de oxidação eletroquímica de metanol, pseudo-densidade de corrente e valores do coeficiente angular para os eletrocatalisadores.....	62

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Desde o surgimento das sociedades primitivas, a obtenção de energia sempre desempenhou um papel fundamental para o bem-estar das pessoas e o desenvolvimento das atividades econômicas.

Historicamente, o tipo de energia utilizado pela sociedade mudou significativamente ao longo dos tempos. Na atualidade, a sociedade tem utilizado cada vez mais energia para a indústria, agricultura, serviços, comércio, transportes e consumo doméstico. Naturalmente que, alguns países consomem mais energia do que outros e, esse fato está diretamente relacionado ao grau de industrialização, ao desenvolvimento econômico e à qualidade de vida de cada população que tem na eletricidade a sua base de funcionamento.

Na contemporaneidade, novos conceitos tecnológicos vêm surgindo com frequência. Dentre os diversos tipos de tecnologia inovadora, uma área em especial vem ganhando destaque, justamente por se tratar de uma exigência e de uma necessidade iminente dos tempos modernos: a produção de energia.

Entende-se que, em qualquer país, a matriz energética desempenha um papel decisivo na economia e na geopolítica, por isso é considerada um setor estratégico. A produção industrial, os sistemas de transportes e telecomunicações, a saúde, a educação, o comércio, a agricultura, enfim, todas as atividades dependem de energia. Por isso mesmo, se houver qualquer sobressalto no setor energético haverá uma interferência na posição do país no comércio mundial, já que, na composição dos custos de produção, a energia é um fator que pode tornar a mercadoria mais ou menos competitiva no comércio internacional.

Contudo, sabe-se que todos os países almejam a autossuficiência energética e baixos custos na produção de energia, para que as atividades econômicas não fiquem sujeitas às oscilações de preços das fontes importadas. Por esse motivo, a busca por uma matriz energética diversificada constitui uma estratégia de planejamento adotada por vários países para evitar desabastecimento ou enfrentar crises econômicas. Até recentemente, a grande preocupação ao se optar por determinada fonte de energia se restringia ao preço, mas, atualmente, em muitos países essa opção também está voltada à busca de fontes que sejam renováveis e limpas.

A partir de 1973, em decorrência da crise do petróleo, surgiu um imenso interesse no desenvolvimento de células a combustível para aplicações terrestres, e esse interesse tem aumentado significativamente em virtude do aumento da consciência em relação à proteção ambiental. Inclusive hoje em dia, as células a combustível são utilizadas para aplicações estacionárias onde podem ser usados combustíveis renováveis gerados localmente, ou seja, para consumo residencial, comercial ou industrial e para a propulsão de veículos por conta da elevada eficiência, baixa necessidade de manutenção e a possibilidade de geração de energia em locais remotos, evitando assim o alto custo de instalações de linhas de transmissão de eletricidade para o abastecimento destes locais.

Para substituir as fontes de energia normalmente utilizadas, as células a combustível surgem como uma alternativa promissora. Estas são células galvânicas que convertem energia química em energia elétrica e térmica, nas quais os reagentes – comumente hidrogênio e oxigênio – são continuamente fornecidos ao eletrodo (IDRISS, 2004). As principais vantagens destes dispositivos são a versatilidade das suas possíveis aplicações e sua eficiência energética elevada em comparação com as fontes de energia habituais (ANDÚJAR e SEGURA, 2009). A eficiência total de células de combustível é em torno de 80%, enquanto que as máquinas de Carnot têm eficiências em torno de 20% (CASADO-RIVERA *et al.*,

2004). No entanto, algumas desvantagens são evidentes, como o alto custo, a dificuldade de gerar alta potência e a necessidade de reforma de alguns combustíveis para a obtenção de hidrogênio (WANG *et al.*, 2007a).

Algumas substâncias orgânicas de cadeias curtas são consideradas combustíveis promissores para alimentar células a combustível. Estas substâncias são oxidadas no ânodo, enquanto oxigênio puro, ou proveniente do ar, é reduzido no cátodo, gerando corrente de forma limpa e eficiente. A eletrocatalise do metanol, por exemplo, é tema de grande interesse, por ser líquido a temperatura ambiente o que facilita a sua manipulação e armazenamento em comparação ao hidrogênio (LAMY *et al.*, 2002).

Os eletrocatalisadores a base de platina são os mais apropriados para a oxidação eletroquímica de pequenas moléculas orgânicas como metanol e etanol, porém, possuem sobretensão relativamente alta para a oxidação de compostos orgânicos e são desativados rapidamente devido ao bloqueio de sítios ativos pelos intermediários da reação (IWASITA, 2002). Estes intermediários, como o ácido fórmico e formaldeído, têm tanto a capacidade de se re-adsorver sobre a platina como também de permanecer em solução (HAMNETT, 1997). A adsorção de CO na superfície deste catalisador é também fator de envenenamento do mesmo, causando a desativação de sítios na superfície das nanopartículas de platina e aumentando a corrente gerada para a oxidação de metanol.

Desta forma, para minimizar esses feitos são estudados catalisadores bimetálicos e trimetálicos combinados com Pt, na qual a presença do rutênio leva ao aumento da tolerância ao CO por meio de dois mecanismos principais: o mecanismo bifuncional (WATANABE e MOTOO, 1975) e o efeito eletrônico (DAVIES *et al.*, 2004; MAVRIKAKIS *et al.*, 1998).

Nas últimas décadas tem se destacado um interesse pelo ‘tamanho’ e a ‘morfologia’ dos catalisadores contendo Pt, fatores estes que influenciam na atividade catalítica dos mesmos (LIM *et al.*, 2010). Por outro lado, nano estruturas multidimensionais,

como nanofios, nanotubos, arranjos de nanofios, têm sido desenvolvidos como alternativa para incrementar a eficiência dos eletrocatalisadores contendo platina (CHOI *et al.*, 2008).

Assim, neste estudo foram preparados nanofios de Pt e Pt–Ru suportados em pó de carbono de alta área superficial em diferentes proporções pelo método de redução química dos precursores, sem a adição de surfactantes, para estudar a reação de oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido. Os nanocatalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia dispersiva de raios X (EDX) e voltametria cíclica. Observou-se que as proporções dos sais precursores são fatores determinantes para o aumento da atividade catalítica dos nanofios.

1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de nanofios de platina e nanofios de platina-rutênio, com a finalidade de estudar a estabilidade dos mesmos, assim como, a sua eficiência para a oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido, visando com estes estudos desenvolver sistemas que possam ser aplicados em células a combustível.

1.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos ressaltam-se:

- Desenvolver nanofios contendo Pt e Pt-Ru suportados em pó de carbono utilizando um método de redução química sem adição de surfactante.

- Realizar a caracterização física dos nanofios preparados utilizando as técnicas de difratometria de raios X (DRX), energia dispersiva de raios-X (EDX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- Caracterizar eletroquimicamente os catalisadores preparados usando a técnica de voltametria cíclica.
- Estudar a oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido sobre estes catalisadores, utilizando as técnicas de voltametria cíclica, curvas de polarização em estado quase estacionário (diagramas de Tafel) e testes cronoamperométricos.
- Avaliar a estabilidade eletroquímica dos nanofios com suporte de carbono através da técnica de voltametria cíclica.
- Comparar a atividade catalítica dos nanocatalisadores sintetizados para a oxidação de metanol, tentando elucidar a relação entre a atividade catalítica com a composição dos mesmos (proporção atômica dos metais Pt e Ru).

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Células a combustível

Desde a década de 90 têm-se observado um acentuado crescimento na demanda de energia em níveis individual e global, como resultado do intenso progresso econômico e industrial. As principais fontes de energia para várias aplicações são os combustíveis fósseis, utilizados em máquinas térmicas, em motores de combustão interna (veiculares e estacionários), em caldeiras industriais, entre outras. Estes combustíveis, além de não renováveis, produzem quantidades consideráveis de poluentes como o CO₂, CO, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos e materiais particulados, extremamente nocivos para a saúde e responsáveis por fenômenos atmosféricos indesejáveis como, por exemplo, o efeito estufa e a chuva ácida (WANG *et al.*, 2007b).

Por essa razão, uma conversão mais eficiente de energia, partindo de fontes renováveis ou não, surge como uma necessidade cada vez mais crescente no mundo moderno. Há imenso interesse em se pesquisar sistemas de geração de energia mais eficientes, menos poluentes e menos nocivos à saúde do homem, tendo em vista o controle da poluição ambiental. Nos grandes centros urbanos, onde diariamente circulam grande número de veículos movidos a combustíveis fósseis, o problema de poluição atmosférica está atingindo níveis alarmantes (SPINACÉ, *et al.*, 2004a).

As células a combustível e o seu princípio de funcionamento são conhecidos desde 1838, descobertas pelo cientista alemão Christian Friedrich Schönbein. A primeira

célula a combustível foi desenvolvida no século XIX por Sir William Grove. Um modelo foi publicado em 1843. No século XIX Ludwig Mond e Charles Langer construíram células a combustível para uso industrial. Posteriormente, William White Jacques, construiu a célula a combustível de eletrólito de ácido fosfórico (ANDÚJAR e SEGURA, 2009).

Por conseguinte, as células a combustível passaram a existir com diferentes eletrólitos, como as alcalinas, feitas por Francis T. Bacon, bem como as células a combustível de eletrólito polimérico sólido. As células a combustível não tiveram aplicação prática até 1960, quando então passaram a ser usadas no programa espacial americano, usadas nas missões Apollo e Gemini da NASA (do inglês *National Aeronautics and Space Administration*) como fontes de energia para foguetes com a finalidade de produzir eletricidade e água potável (hidrogênio e oxigênio fornecidos de tanques da aeronave), processo demasiadamente dispendioso porque as células exigem hidrogênio e oxigênio muito puros (MINTEER, 2006).

Na década de 70, estudos da Shell, Exxon-Alstom, Allis Chalmers e Hitachi, começaram um desenvolvimento pioneiro das células a combustível de álcool direto, com a utilização do metanol como combustível, e a primeira utilização de eletrodos de platina modificados.

A partir dessa evolução, a DuPont começou a fabricação de membranas poliméricas para serem utilizadas nas células a combustível de eletrólito polimérico sólido, e também nas células a combustível de álcool direto, e houve a introdução da membrana de Nafion[®] que é uma membrana superácida perfluorosulfônica e na década de oitenta o Nafion[®] solubilizado começou a ser disponibilizado no mercado. Os eletrocatalisadores, quando começaram a usar o Nafion[®] como eletrólito suporte, tiveram uma redução no sobrepotencial total da célula, produzindo desta forma a mesma quantidade de energia utilizando-se menor quantidade de eletrocatalisador, ou seja, menos Pt foi usada. Outra extraordinária descoberta

foi que a estabilidade dos eletrocatalisadores de Pt tem um aumento destacado quando o Nafion[®] é inserido no eletrocatalisador. Esse interesse no Nafion[®] aumentou na década de noventa com o surgimento das células a combustível de baixa temperatura (BOCKRIS e KHAN, 1993).

As células a combustível se configuram como dispositivos eletroquímicos que convertem diretamente a energia química de um combustível em energia térmica e elétrica. A empregabilidade destes dispositivos abrange a propulsão de veículos, além de outras aplicações como portáteis e estacionárias (GONZALEZ, 2000).

Tendo em vista sua amplitude, as células a combustível têm sido apontadas como uma alternativa interessante e propícia na solução dos problemas da produção de energia elétrica limpa e com alta eficiência, apresentando grandes possibilidades para a conversão de energia no futuro. As células atuais mais eficientes operam oxidando hidrogênio no ânodo e reduzindo oxigênio (geralmente do ar) no cátodo. Geralmente os ânodos e cátodos das células a combustível são constituídos de platina suportados em carbono. Os prótons gerados no ânodo são transportados para o cátodo pelo eletrólito enquanto os elétrons fluem para o cátodo através do sistema externo gerando energia elétrica. Já se encontram no mercado células a combustível com eficiência elétrica de 40% e eficiência total (elétrica + térmica) superior a 85%, aproveitando-se, também, o calor gerado pela própria célula (co-geração). Porém, um problema encontrado pela tecnologia de células a combustível é o seu elevado custo de entrada no mercado (ANDÚJAR e SEGURA, 2009).

O combustível comumente usado em células a combustível é o hidrogênio e é possível conseguir dispositivos que fornecem densidades de potência de até $0,7 \text{ W cm}^{-2}$, o que o torna bastante atrativo para uma aplicação prática (PARK, *et al.*, 2004). As reações que acontecem na célula a combustível de hidrogênio são a de oxidação de hidrogênio e a de redução de oxigênio, levando à formação de água, com o potencial da reação total de 1,23 V.

Entretanto, há diversos tipos de célula a combustível, sendo estas classificadas segundo o tipo de eletrólito utilizado e a temperatura de operação. As células de baixa temperatura de operação (temperatura de operação entre a temperatura ambiente até 200 °C) incluem: células alcalinas, também conhecidas como AFC (do inglês – *alkaline fuel cell*), célula a ácido fosfórico (PAFC – *phosphoric acid fuel cell*) e a célula a membrana polimérica trocadora de prótons (PEMFC – *proton exchange membrane fuel cell*). Dentre as células de alta temperatura de operação (temperatura de operação superior a 200 °C) encontram-se as células a carbonato fundido (MCFC – *molten carbonate fuel cell*) e as células cerâmicas (SOFC – *solid oxide fuel cell*) (WENDT *et al.*, 2000; SHLAPBACH e ZUETTEL, 2001).

Na Tabela 1, são apresentados os diferentes tipos de células a combustível, assim como suas características principais (PARK *et al.*, 2004).

Não se pode deixar de mencionar que as células a combustível apresentam diversas vantagens quando comparadas a outras fontes de energia, entre estas estão a alta confiabilidade, alta eficiência, operação sem ruído e a baixa emissão de poluentes. No entanto, estes dispositivos possuem desvantagens como alto custo atual e, no caso de células operando com gás hidrogênio, obstáculos relacionados à produção, armazenamento e distribuição do combustível (SHLAPBACH e ZUETTEL, 2001).

Além disso, a utilização de hidrogênio oriundo de reforma catalítica compromete o desempenho da célula devido à presença de traços de CO, o qual, via adsorção sobre a superfície catalítica (Pt dispersa em carbono, Pt/C), acaba por bloquear os sítios necessários à reação de oxidação de hidrogênio (ROH) (LOPES e TICIANELLI, 2007).

Tabela 1: Tipos de células a combustível

Tipo	Eletrólito (espécie de transportada)	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH) ⁻	60-90	-Alta eficiência (83% teórica)	-Sensível a CO ₂ -Gases ultra puros, sem reforma do combustível	-Espaçonaves -Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion [®] (H ₃ O ⁺)	80-90	-Altas densidades de potência e eficiência -Operação flexível	-Custo da membrana -Contaminação do catalisador com CO	-Veículos -Espaçonaves -Mobilidade
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160- 200	-Maior desenvolvimento tecnológico	-Controle da porosidade do eletrodo -Sensibilidade a CO -Eficiência limitada pela corrosão	-Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW) -Cogeração eletricidade/calor
Carbonato fundido (MCFC)	Carbonatos fundidos (CO ₃ ²⁻)	650- 750	-Tolerância a CO/CO ₂ -Eletrodos a base de Ni	-Problemas de materiais -Necessidade de reciclagem de CO ₂ -Interface trifásica de difícil controle	-Unidades estacionárias de algumas centenas de kW -Cogeração eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ₂)	800- 900	-Alta eficiência (cinética favorável) -A reforma do combustível pode ser feita na célula	-Problemas de materiais -Expansão térmica -Necessidade de pré-reforma	-Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW Co-geração eletricidade/calor

Fonte: K.W. Park, J. H. Choi, S.A. Lee, C. Pak, H. Chang e Y.E. Sung, 2004.

Segundo LOPES e TICIANELLI (2007) visando sanar tal dificuldade, tem sido proposta na literatura a utilização de ligas bimetálicas de Pt, nas quais a presença do segundo metal leva ao aumento da tolerância ao CO por meio de dois processos principais: o mecanismo bifuncional e o efeito eletrônico.

O mecanismo bifuncional atua na reação de oxidação do CO adsorvido devido à formação de espécies oxi-hidróxi em potenciais menores que aqueles necessários para a Pt, sendo primordial a presença de tais espécies para a eliminação do CO como CO₂ (SANTIAGO *et al.*, 2005). Deste modo, o mecanismo bifuncional é fundamentalmente relacionado ao mecanismo de oxidação do CO. O efeito eletrônico relaciona-se ao deslocamento da energia da banda 5d da Pt, o que pode levar ao enfraquecimento da adsorção do CO na superfície (DAVIES *et al.*, 2005; MAVRIKAKIS *et al.*, 1998). É interessante ressaltar que o Ru é utilizado como um segundo metal nas ligas bimetálicas de Pt, pois o seu papel seria modificar a estrutura eletrônica da superfície da Pt interagindo com a sua banda de condução garantindo o efeito eletrônico. Supõe-se que esta modificação induza um enfraquecimento da ligação Pt–CO, de maneira que menos energia possa ser requerida para oxidar o CO adsorvido. Contudo, embora seja evidente a presença de ambos os fatores no aumento da tolerância ao CO, ainda permanece a dúvida quanto ao processo mais efetivo (LOPES e TICIANELLI, 2007).

De modo geral, o que se sabe é que a utilização do hidrogênio para o desenvolvimento de células a combustível, infelizmente possui diversas desvantagens como, por exemplo, a necessidade de condições apropriadas de transporte e estocagem requerendo tecnologias relativamente sofisticadas e de alto custo, devido ao hidrogênio ser altamente explosivo.

Com o intuito de buscar uma alternativa para substituir o hidrogênio, passou a ser utilizado o metanol o qual seria mais facilmente armazenado e não haveria a necessidade de grandes modificações na rede de abastecimento já existente.

O potencial da reação global do metanol é de 1,20 V, o qual é comparável ao potencial da reação total da célula a combustível de hidrogênio. Por outro lado, uma grande vantagem do hidrogênio em relação ao metanol é que a reação de oxidação do hidrogênio no ânodo é muito mais rápida e, portanto, o desempenho da célula de hidrogênio é muito maior do que o da célula de metanol direto. Na reação com o metanol, seis elétrons devem ser transferidos para a oxidação completa e, além disso, vários intermediários da reação são formados e dificilmente oxidados a potenciais inferiores.

Muitos pesquisadores têm considerado o metanol como uma solução viável, já que o mesmo apresenta muitas vantagens em relação ao hidrogênio, pela alta solubilidade em eletrólitos aquosos, por ser um combustível líquido de baixo custo, com facilidade de produção, transporte e armazenamento (XU *et al.*, 2010) e também, ainda por possuir uma alta densidade de energia (6 kWh/kg) comparado à gasolina (10 – 11 kWh/kg) (LAMY *et al.*, 2002). No entanto, a célula de combustível de metanol direto na sua totalidade apresenta densidade de corrente muito baixa: 0,1 – 1,0 mA/cm² (HAMNETT, 1997).

Com base nessas postulações, têm surgido esforços expressivos para desenvolver células a combustível que possam atuar diretamente com combustíveis líquidos, como por exemplo, o metanol (IWASITA, 2002). Desta forma, os geradores que utilizam álcoois diretamente como combustíveis, as células a combustível de álcool direto, (DAFC – *direct alcohol fuel cell*), vêm despertando muito interesse, pois apresentam vantagens como, por exemplo, a baixa emissão de poluentes e a não necessidade de estocar hidrogênio ou gerá-lo através da reforma de hidrocarbonetos (DILLON *et al.*, 2004).

O sistema operando somente com metanol é chamado de célula a combustível de metanol direto, (DMFC – *direct methanol fuel cell*) (SCHULTZ *et al.*, 2007). Quando é implantada uma solução de metanol, líquida ou na forma de vapor, na superfície do catalisador, no pólo negativo (ânodo), os elétrons são liberados das moléculas para que sejam usados no circuito externo. Enquanto isso, no pólo positivo (cátodo), é inserido o oxigênio na superfície do catalisador que recebe os elétrons do circuito externo transformando os íons provenientes da membrana trocadora de prótons, os quais se combinam com o oxigênio para formar água e uma pequena quantidade de dióxido de carbono, conforme se observa na Figura 1 (ANDÚJAR e SEGURA, 2009).

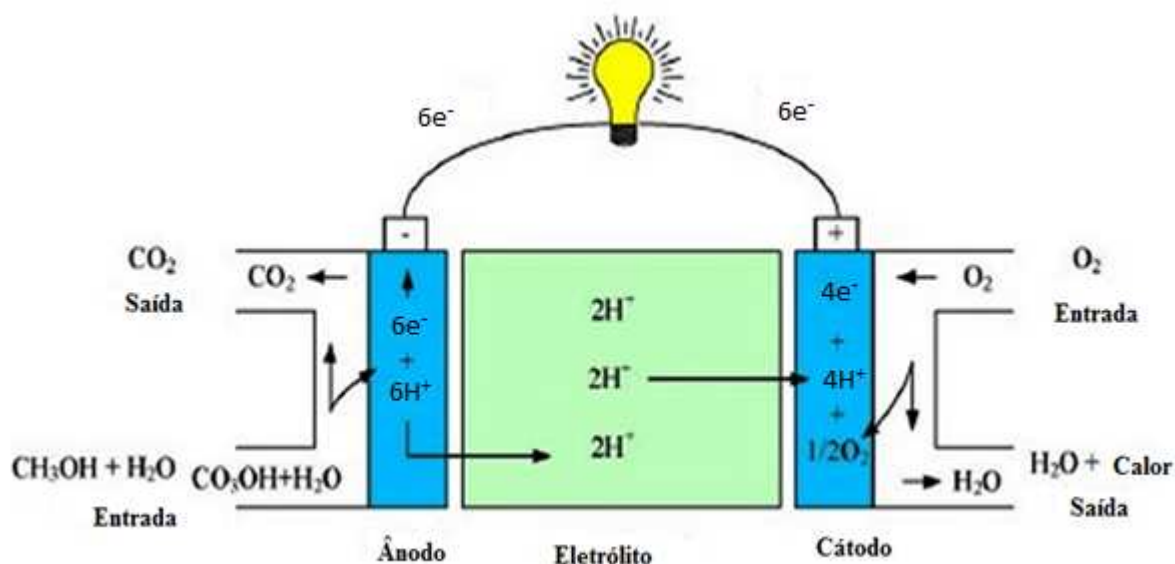
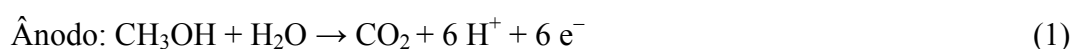


Figura 1: Célula eletroquímica de metanol direto. Fonte: adaptado de ANDÚJAR e SEGURA, 2009.

Na prática, estas baterias são formadas por diversas unidades eletricamente conectadas para construir módulos com capacidade operacional, mostrando assim, algumas vantagens como a elevada densidade de potência de saída, convertendo mais do que 90% da energia contida no combustível em energia elétrica e calor, em comparação com os motores de combustão interna (SHARON *et al.*, 2002).

Outra vantagem que se destaca do mesmo modo refere-se às emissões de poluentes das células a combustível, principalmente o dióxido de carbono (CO₂), que é dez vezes menor em comparação aos processos de combustão por meio de combustíveis fósseis, os quais produzem uma emissão de CO₂ na atmosfera equivalentes a 7 Gton (giga tonelada equivalente) de carbono por ano (MARBÁN e VALDÉS-SOLÍS, 2007). Como o consumo de energia aumenta a cada dia no cenário mundial, de acordo com a “*International Energy Agency*” (IEA) existem previsões de que o aumento de emissão de CO₂ possa chegar a 14 Gton até o ano de 2050. Como consequência da preocupação mundial com esses fatores surge à necessidade de mudança no sistema energético atual, o qual deverá ser baseado em combustíveis e processos menos poluentes. Este nível de desenvolvimento de células a combustível é devido, em parte, ao advento do uso dos eletrodos do tipo difusão a gás que permite a utilização de uma quantidade muito reduzida de Pt ou ligas de Pt, na forma de nanopartículas, suportadas em carbono poroso, tornando possível que a máxima área superficial catalítica seja exposta ao combustível (SPINACÉ *et al.*, 2004b).

As reações que ocorrem em células a metanol direto são:



A reação de eletro-oxidação completa de metanol produz 6 elétrons e o potencial padrão da DMFC (1,20 V) não é muito diferente do potencial da PEMFC (1,23 V). Contudo, a reação é bastante lenta, como resultado da formação de intermediários fortemente adsorvidos como o monóxido de carbono (CO_{ads}) (LIMA *et al.*, 2010), resultando em potenciais operacionais bem menores. A oxidação desses intermediários a CO₂ requer a

participação de espécies que contém oxigênio (OH, H₂O), que devem ser adsorvidas também nos sítios ativos do catalisador. A platina sozinha não é suficientemente ativa para a oxidação do CO_{ads} a CO₂ já que, essas espécies se formam em potenciais relativamente elevados (KOPONEN *et al.*, 2003). Em vista disso, na presença de CO é fundamental usar materiais alternativos como ligas de Pt–Ru. Nestes catalisadores, o metal ligado à Pt forma óxidos superficiais em potenciais mais baixos facilitando a oxidação dos intermediários da reação, através do chamado mecanismo bifuncional (IWASITA, 2002).

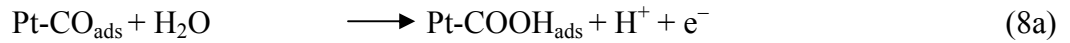
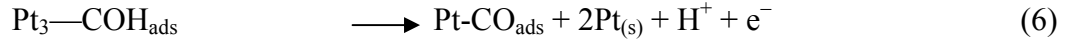
2.2 Oxidação de metanol

A busca por sistemas de energia com alto desempenho, alta capacidade de conversão, baixa temperatura de funcionamento e escassa produção de contaminantes vem despertando o interesse de diversos pesquisadores sobre as células a combustível de metanol direto (DMFCs) (ALCAIDE *et al.*, 2006).

O mecanismo da oxidação de metanol utilizando como catalisador partículas de Pt–Ru e Pt–Mo foi revisto por PARSONS e VANDERNOOT em 1988 e por HAMNETT em 1997,] o mesmo apresenta dois aspectos fundamentais: 1) a eletrossorção de metanol e 2) a adição de oxigênio ao intermediário contendo carbono para gerar CO₂ (NETO *et al.*, 2003).

Poucos são os materiais sobre os quais o metanol se adsorve. Em solução ácida só Pt e ligas de Pt apresentam atividade sensível à oxidação do metanol e estabilidade em condições operacionais. Este é o motivo fundamental para que quase todos os estudos mecanísticos estejam concentrados sobre estes materiais (NETO *et al.*, 2003).

Segundo HAMNETT (1997) e NETO *et al.* (2003), a oxidação do metanol em eletrodos de Pt ocorre em diversas etapas, possivelmente, formando diferentes espécies.



ou



Nas Equações (3–5) o metanol e a água encontram-se nos estados de eletrossorção, processo este semelhante ao da desidrogenação, enquanto que nas outras reações ocorre transferência de oxigênio para a oxidação dos intermediários ligados à superfície (HOGARTH e RALPH, 2002). Ademais, algumas características são proeminentes na oxidação do metanol, quais sejam, a adsorção das moléculas de metanol sobre os sítios de Pt favorecidos energeticamente na superfície do eletrodo; o ataque da água sobre a molécula de CO; e finalmente, a perda sequencial dos prótons que dá origem a uma variedade de intermediários (NETO *et al.*, 2003).

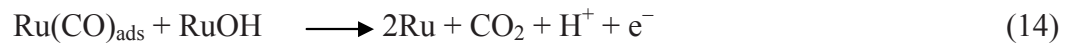
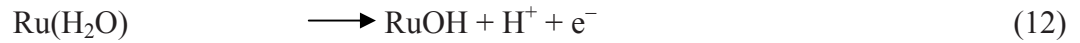
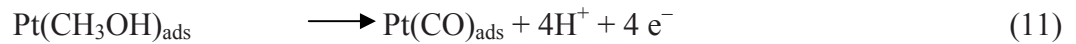
A presença de intermediários intensamente adsorvidos sobre o catalisador faz com que haja uma diminuição de sítios ativos para a oxidação de novas moléculas do álcool, diminuindo a eficiência do processo em potenciais de interesse prático. Neste sentido, para aplicação comercial é primordial que os catalisadores sejam tolerantes às espécies intermediárias. Bons resultados têm sido obtidos combinando a Pt com outros metais como rutênio (Ru), estanho (Sn), tungstênio (W) e molibdênio (Mo) (LIU *et al.*, 2006).

Nas células a combustível as reações têm como catalisador a Pt, que entre os vários metais apresenta capacidade significativa em quebrar as ligações do tipo carbono-hidrogênio gerando dióxido de carbono e água. Contudo, esta reação não se processa em direção unilateral, mas apresenta outras vias que geram produtos orgânicos secundários. Esses produtos, ácido fórmico e formaldeído, têm a capacidade de se readsorver sobre a Pt como também permanecer em solução. No primeiro caso, podem ser oxidados a monóxido de carbono e prosseguir para a formação de dióxido de carbono. (LIMA, *et al.*, 2008).

Por outro lado, a Pt não tem capacidade suficiente para oxidar o monóxido de carbono que está adsorvido (CO_{ads}) em sua superfície nos potenciais de operação da célula e sendo assim, acaba perdendo sua atividade promotora reacional (WANG *et al.*, 2009). Por essa razão, é importante avaliar mudanças da estrutura eletrônica da Pt no campo de suas primeiras camadas superficiais com a intenção de favorecer a oxidação de CO_{ads} a CO_2 . Mesmo porque, seria de interesse prático que esta mudança na estrutura eletrônica promovesse somente a reação em uma direção, a formação de CO_{ads} , eliminando assim produtos secundários.

Devido ao seu envenenamento, a platina sozinha não é suficientemente ativa para ser usada comercialmente na oxidação do metanol. Por isso faz-se necessário utilizá-la com um segundo metal, como as ligas de platina-rutênio (SPINACÉ *et al.*, 2004b).

Com a adição do rutênio a estes eletrocatalisadores são formadas espécies oxigenadas superficiais em potenciais menores ao da platina pura facilitando a oxidação dos intermediários da reação, o chamado mecanismo bifuncional (IWASITA *et al.*, 2000). Inúmeras espécies adsorvidas podem ser formadas durante o processo de oxidação do metanol nos eletrocatalisadores contendo Pt-Ru/C e as possíveis reações são mostradas a seguir (BATISTA *et al.*, 2004):



2.3 Eletrocatalisadores platina-rutênio para oxidação de metanol

A aceleração de uma reação no eletrodo por uma substância cataliticamente ativa que não é consumida na reação total é chamada de eletrocatalise. A substância catalítica ativa, que geralmente é colocada na superfície do eletrodo para acelerar a reação, denomina-se eletrocatalisador. Assim o eletrocatalisador pode ser classificado como heterogêneo, pois todas as etapas da reação eletroquímica ocorre na interface eletrólito/eletrodo sendo catalisadas na superfície do catalisador.

A oxidação dos intermediários, formados durante a oxidação de metanol em catalisadores de Pt, a CO_2 requer a adsorção de espécies que contenham oxigênio (OH , H_2O) (LONG *et al.*, 2000). Como mencionado anteriormente a platina sozinha não é suficientemente ativa para a oxidação do CO_{ads} a CO_2 a baixos potenciais e por isso se faz necessário utilizar materiais alternativos como ligas de Pt–Ru (LIZCANO *et al.*, 2004; PETRII, 2008)

Cabe evidenciar que o Ru é insolúvel em todos os ácidos, até mesmo em água-régia, o Ru reage com cloro elementar resultando em cloreto (RuCl_3) e com bases fundidas, formando uma solução alaranjada de rutenato. O estado de oxidação do Ru pode variar de II

até VIII, embora os mais estáveis sejam III e IV. Além do mais, o Ru serve como catalisador de algumas reações de oxidação.

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

Os catalisadores binários de platina e rutênio para a oxidação de metanol foram estudados em várias formas, ligas de Pt–Ru (MARKOVIC *et al.*, 1995; LIN *et al.*, 1999), eletrodepósitos de Ru sobre platina (IWASITA, 2002) e rutênio adsorvido em platina (FILHO *et al.*, 1999 e IWASITA *et al.*, 2000). Embora seja notória a existência de diversidade de métodos, todos os materiais apresentaram relevância na atividade para a eletrooxidação de metanol e minimizaram o efeito de envenenamento que ocorre na platina.

Alguns autores estudaram a eletrooxidação de CO, ácido fórmico e metanol sobre ligas de Pt–Ru assegurando que a composição de Pt e Ru que apresenta melhor atividade electrocatalítica é a de 50:50 (GASTEIGER *et al.*, 1994). Outros, porém, sugerem que uma quantidade de rutênio de 10 a 40% fornece suficientes sítios de Pt e Ru para a reação de oxidação do metanol. Nesta faixa de concentração a velocidade de oxidação do metanol é controlada pela reação entre o CO adsorvido e o óxido de Ru (IWASITA, 2002).

TONG *et al.*, (2002) utilizaram a técnica de ressonância magnética nuclear para a investigação do CO adsorvido em superfícies de eletrodos de Pt e Pt–Ru e evidenciaram que existe uma alteração eletrônica significativa para átomos de Pt próximos a ilhas de Ru, já os átomos de Pt distantes do Ru foram afetados fracamente.

Os electrocatalisadores ternários e quaternários surgem como uma alternativa interessante para a eletrooxidação de metanol demonstrando, em alguns casos, melhor eficiência que os electrocatalisadores binários. O Ru combinado a um terceiro metal fornece espécies oxigenadas, principalmente grupos –OH, em potenciais inferiores, sendo que o

terceiro metal deve ser capaz de quebrar a molécula de água levando a formação de OH_{ads} (LIMA *et al.*, 2001).

No trabalho publicado por TUSI *et al.*, (2012) materiais híbridos de PtRu/carbono (50:50 de carga metálica) foram preparados por carbonização hidrotérmica, as condições utilizadas foram: sem ajuste de pH e sem adição de cloreto de tetrapropilamônio (TPACl), sem ajuste de pH, mas com adição de TPACl, e ajustando o pH em cerca de 11-12 utilizando hidróxido de potássio (KOH) ou hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH). No entanto, os materiais sintetizados não mostraram atividade pura da eletrooxidação de metanol provavelmente devido à estrutura carbonácea tendo baixa condutividade elétrica e/ou de resíduos orgânicos que bloqueiam os locais ativos. Assim, eles realizaram um tratamento térmico, com atmosfera inerte a 900 °C tornando os materiais ativos para eletrooxidação de metanol, e a atividade destes materiais pode estar relacionada com a sua estrutura de poros e com os tamanhos de partículas de metal, que são influenciados pelas condições de síntese. O material Pt-Ru/carbono híbrido preparado usando TPAOH mostrou o melhor desempenho para eletroatividade na eletrooxidação metanol através da técnica de croamperometria que apresentou um aumento de duas vezes a mais o valor da pseudo-densidade de corrente.

De acordo com YE *et al.*, (2007), nanotubos de Pt–Ru–Ni ternário suportados em carbono foram sintetizados pelo método de redução química utilizando o borohidreto de sódio como precursor e à temperatura ambiente. Os resultados deste estudo indicam que a adição do níquel (Ni) nos nanotubos contendo Pt–Ru/C aumenta significativamente a estabilidade dos nanotubos. A densidade de corrente no eletrodo contendo Pt–Ru–Ni/C obtida através da análise de cronoamperometria a 1800 s é quase duas vezes maior do que a dos nanotubos de Pt–Ru/C. O efeito de adição do Ni pode ser atribuída ao efeito eletrônico e às propriedades favoráveis de espécies de hidróxido de níquel no catalisador de Pt.

Foi estudada, por EGUILUZ *et al.* (2008), a utilização de compósitos binários e ternários tendo como substrato a Pt/C da E-Tek com 10 % em peso de Pt, com a finalidade de desenvolver catalisadores eficientes e que demonstrassem atividade catalítica satisfatória frente à reação de oxidação de metanol em meio ácido, sendo assim, foi observado que neste estudo os compósitos que apresentaram os melhores resultados frente à oxidação eletroquímica de metanol foram os que continham na sua composição Pt, Ru e Ir, onde esses materiais apresentam uma diminuição no potencial de início da reação de oxidação de metanol em até ~ 290 mV, em relação ao valor medido sobre a Pt da E-Tek.

Portanto, catalisadores contendo Pt-Ru-Ir/C pode ser usado como um catalisador eficiente no ânodo para as células de combustível de metanol direto.

2.4 Nanofios

A nanociência tem sido bastante estudada nos últimos anos, pois os nanomateriais apresentam uma expectativa muito boa quando nos referimos à melhoria da qualidade de vida e a preservação do meio ambiente (FERREIRA e RANGEL, 2009).

O termo *nanotecnologia* foi introduzido pelo engenheiro japonês Norio Taniguchi, para descrever uma nova tecnologia, a engenharia em microescala. Entretanto, o significado do termo atualmente se aproxima mais da formulação de Eric Drexler, que corresponde à metodologia de processamento envolvendo a manipulação átomo a átomo. Por outro lado, a nanociência se refere ao estudo do fenômeno e da manipulação de sistemas físicos que produzam informações significativas (isto é, diferenças perceptíveis), em uma escala conhecida como nano (10^{-9} m = 1 nm) com comprimentos típicos que não excedam 100 nm em pelo menos uma direção (USKOKOVIC, 2007).

Neste contexto têm-se investigado diversos métodos de preparação de catalisadores em nanoescala visando melhorar a atividade catalítica. Atualmente os métodos mais usados para sintetizar nanopartículas são o processo sol-gel, o método de deposição-precipitação, o método de co-precipitação, o método de impregnação e o método de deposição química a vapor (FERREIRA e RANGEL, 2009).

A nanoestrutura da Pt é muito utilizada em diversas aplicações, inclusive como eletrocatalisador na troca de prótons nas membranas das células a combustível. No entanto, o custo elevado e o fornecimento limitado deste metal tornam-se um desafio para o seu uso comercial. A manipulação na forma e no tamanho da estrutura à nanoescala pode contribuir para reduzir o uso da platina e conseqüentemente o custo (SONG *et al.*, 2007).

A perda da área de superfície eletroquímica da Pt (ECSA – do inglês: *electrochemical surface area*) ao longo do tempo, devido à corrosão do carbono é considerado um dos principais contribuintes para a diminuição do desempenho das células a combustível (SHAO *et al.*, 2007).

As nanopartículas de Pt (2–5 nm) suportadas em carbono têm sido utilizadas como catalisadores, mas as mesmas apresentam uma desvantagem, pois as nanopartículas de Pt tem energia de ativação elevada, desse modo induzindo o crescimento dos grãos durante a operação da célula a combustível (TIAN *et al.*, 2007).

As nanoestruturas unidimensionais (1D), tais como os nanofios e os nanotubos têm sido estudadas para superar os inconvenientes das nanopartículas de Pt em células a combustível (FORMO, 2008). A durabilidade dos eletrocatalisadores pode ser ainda melhorada através da eliminação do suporte de carbono, ou seja, utilizando nanofios de Pt não suportados como catalisador no cátodo (SUN *et al.*, 2011).

As nanopartículas de Pt convencionais com dimensão zero (0-D) possuem morfologia de partículas com um grande número de átomos com baixo número de

coordenação e defeitos na sua superfície (ZHOU *et al.*, 2011). KOENIGSMANN *et al.* (2011) têm demonstrado que nano estruturas de Pt com morfologia ultrafina unidimensional (1-D), como os nanofios, mantêm longos segmentos com uma única face cristalina, com planos cristalográficos que são conectados por contornos de grão, formando estruturas com desenho de nanofio. Conseqüentemente, estas estruturas possuem, proporcionalmente, menos átomos com baixo número de coordenação quando são comparados com as estruturas 0-D como as nanopartículas (ZHOU *et al.*, 2009). As propriedades estruturais e eletrônicas únicas de catalisadores de Pt com morfologia 1-D podem ser as responsáveis pelo aumento significativo no seu desempenho catalítico nas reações de redução de oxigênio e de oxidação de metanol (WANG *et al.*, 2011).

Na pesquisa desenvolvida por LIM *et al.* (2010), foi demonstrada a importância do controle da forma dos eletrocatalisadores contendo ligas de Pt para a obtenção de melhores atividades catalíticas para a reação de oxidação de metanol, foi observado que os nanocristais da liga Pt–Mn de forma cúbica apresentaram resultados mais significativos, em comparação com os nanocristais de forma esférica da liga Pt–Mn e que o catalisador Pt/C comercial. Os eletrocatalisadores foram sintetizados após o aquecimento de uma mistura contendo Pt(acac)₂ (acac = acetilacetato), ácido oléico e oleilamina em éter benzílico, posteriormente uma solução de Mn₂(CO)₁₀ foi injetada na mistura, quando a temperatura alcançou 160 °C.

A morfologia dos catalisadores nanoestruturados de Pt é conhecida por afetar significativamente a cinética de diversas reações. Neste sentido ZHOU *et al.*, 2011 estudaram o efeito da pronunciada morfologia na eletrooxidação de etanol e monóxido de carbono (CO) em nanofios e nanopartículas de Pt comercial em uma solução ácida. Os nanofios de Pt foram sintetizados através da redução da platina pelo borohidreto de sódio. Pode-se notar através da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução que o catalisador de Pt com morfologia 1-D evidencia uma estrutura composta por um conjunto específico de faces

cristalográficas e uma grande densidade de defeitos de sítios reduzidos diferente dos catalisadores de Pt comercial com nanoestruturas 0-D. Testes eletrocatalíticos demonstraram que nanoestruturas 1-D exibiram uma maior atividade e eficiência na reação de oxidação de etanol, um potencial de início de reação deslocado para valores de $\sim 0,22$ V mais negativos e uma alta densidade de corrente com, pelo menos, um aumento de duas vezes na região de potencial 0,2–0,9 V em comparação com as nanoestruturas 0-D.

Ainda segundo ZHOU *et al.*, 2011 a atividade elevada de oxidação da monocamada de CO visto nas nanoestruturas 1-D, juntamente com a remoção de intermediários quimissorvidos, CO_{ads} na reação de oxidação de etanol (ROE), fornece evidências de que as propriedades estruturais e eletrônicas únicas de nanoestruturas 1-D podem levar a uma remoção eficiente do CO_{ads} na superfície. Portanto, o maior desempenho catalítico de nanoestrutura 1-D na ROE pode ser atribuído à provável interação equilibrada entre a reação de adsorção de etanol nos sítios bem como a remoção facilitada de CO quimissorvido sobre os nanofios.

Alguns parâmetros na aplicação de nanoestruturas de platina precisam de um controle, tais como o tamanho e a forma como estas nanopartículas estão organizadas necessitam de atenção. Já é conhecido que as nanopartículas de Pt apresentam uma atividade catalítica superior quando é comparada com materiais em escala maior (BI e LU *et al.*, 2008).

Muitos esforços têm sido direcionados no sentido de controlar e aprimorar as rotas de síntese de nanopartículas de platina com morfologia bem definida, como nanopartículas esféricas (SHARMA, *et al.*, 2002), nanotubos (BI e LU *et al.*, 2008), nanofios, (LEE *et al.*, 2007), nanopartículas cúbicas (HAN *et al.*, 2008), bem como formas estruturais mais complexas como formas de “estrela” (WANG *et al.*, 2008) entre outras. Na Figura 2, estão representadas algumas das formas encontradas de nanopartículas de platina nas sínteses com controle de forma.

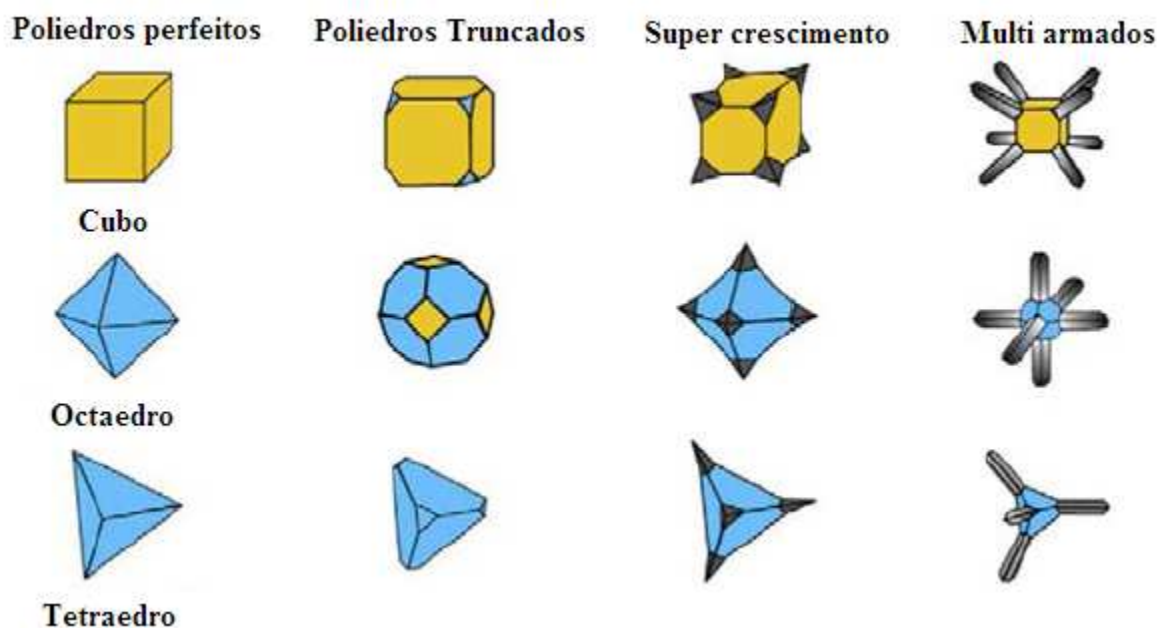


Figura 2: Ilustração de algumas formas encontradas de nanoestruturas de Pt, onde as faces amarelas representam os planos (100) e as azuis, os planos (111). Fonte: adaptado de CHEN *et al.*, 2009.

As superfícies que apresentam ramificações têm maior atividade catalítica do que as superfícies completamente lisas. Então, levando-se em conta o tamanho e estrutura, é possível controlar a atividade catalítica através do controle da forma das nanopartículas durante a etapa de síntese. (PEREZ *et al.*, 1999).

Os nanofios podem proporcionar várias vantagens como eletrocatalisador, a rede interligada de nanofios, em forma de estrela, torna a Pt menos vulnerável à dissolução e agregação durante a operação da célula a combustível comparado às nanopartículas. Em segundo lugar esta estrutura de rede diminui o número de sítios eletrocatalisadores incorporados nos poros de carbono e ainda a transferência de massa dentro do eletrodo pode ser facilmente facilitada pela ligação em rede à morfologia anisotrópica (SUN *et al.*, 2011).

No estudo de SUN *et al.* (2011), nanofios de platina foram sintetizados pelo método da redução química utilizando ácido fórmico como agente redutor em solução aquosa

sob temperatura e atmosfera ambiente. Não foi utilizado nenhum surfactante na preparação do nanocatalisador, pois geralmente é prejudicial para as atividades catalíticas dos nanomateriais.

As propriedades eletroquímicas de dois catalisadores foram estudadas. Um catalisador contendo nanopartículas de Pt comercial (E-Tek, 30% em peso de platina) e outro contendo nanofios de platina ambos suportados em carbono. De acordo com as curvas de polarização na reação de redução de oxigênio utilizando um eletrodo de disco rotatório de carbono vítreo a 1600 rpm, os potenciais de meia-onda foram de 0,848 V para os nanofios e de 0,813 V para a Pt comercial indicando que a atividade catalítica dos nanofios foi maior. Segundo os autores a melhoria na atividade para os nanofios em comparação com as nanopartículas de Pt pode ser devida a vários fatores, como por exemplo a mudança na morfologia, o que poderia facilitar a cinética da reação melhorando a difusão de O₂ da superfície da Pt, a rede de fios interconectadas em forma de estrela torna a platina menos vulnerável a dissolução, além disso esta estrutura reduz o número de sítios ativos do catalisador embutidos nos poros do suporte de carbono.

No trabalho desenvolvido por LI *et al.* (2012), foram sintetizados nanofios de Pt–Ru nas proporções (4:1), (1:1) e (1:4) utilizando borohidreto de sódio como agente redutor, livre de surfactante, na tentativa de se obter um eletrocatalisador com propriedades desejadas para a reação de oxidação de metanol. Através da técnica de voltametria cíclica, foi observado que quando a quantidade de Ru é muito alta (1:4), a atividade catalítica do material se torna baixa, por outro lado, quando a razão atômica dos metais é de 1:1 os catalisadores possuem elevada corrente, indicando a melhor atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação de metanol.

De acordo com os resultados observados na literatura, um nanocatalisador eficiente para a reação de oxidação de metanol poderia necessitar de Pt e Ru com diferentes

concentrações. Assim, será estudada nesta dissertação a oxidação de metanol sobre catalisadores contendo estes metais.

Capítulo 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados na etapa experimental deste trabalho. Estes estudos experimentais foram realizados no Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia (LEN) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), situado no campus Aracaju-Farolândia da Universidade Tiradentes (UNIT) e no Laboratório de difratometria de raios X da Universidade Federal de Sergipe (UFS) e no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron em Campinas, São Paulo.

3.1 Soluções de trabalho

Os reagentes utilizados nesta pesquisa são listados na Tabela 2. Todas as soluções aquosas foram preparadas usando água do sistema Milli-Q (sistema de água ultra-pura). Todos os reagentes utilizados no preparo das soluções foram de grau analítico.

As medidas eletroquímicas deste trabalho foram realizadas usando como eletrólito de suporte uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Para realizar os estudos da oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido, foi utilizada uma solução alcoólica com concentração fixa e igual a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, preparada na solução de ácido sulfúrico descrita anteriormente. Os eletrocatalisadores comerciais Pt/C e Pt–Ru/C da E-Tek (10% em peso de Pt) com relação atômica de 50:50 entre a platina e o rutênio foram utilizados para comparação por serem considerados referência no que se refere à oxidação de metanol.

Para a reação de oxidação de metanol sobre os eletrodos e estudos das propriedades superficiais dos mesmos, as soluções eletrolíticas foram saturadas com gás

nitrogênio para eliminar a interferência do oxigênio nas curvas voltamétricas, cronoamperométricas e curvas de polarização.

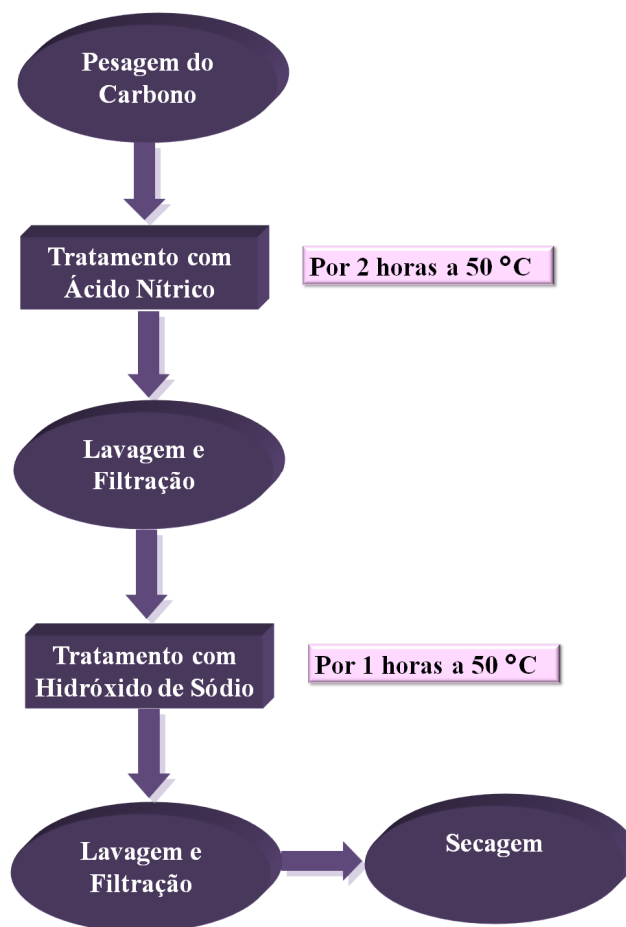
Tabela 2: Reagentes utilizados

Reagente	Procedência	Pureza
Ácido sulfúrico	Vetec	95-97%
Ácido hexacloroplatínico	Sigma-Aldrich [®]	37,50% de Pt
Ácido nítrico	Vetec	65%
Ácido fórmico	Vetec	98-100%
Pó de carbono	Vulcan XC-72	100%
Pt/C (Vulcan XC-72)	E-Tek	10% de Pt
Pt-Ru/C (Vulcan XC-72)	E-Tek	10% de Pt
Cloreto de rutênio	Sigma-Aldrich [®]	45-55%
Metanol	Sigma-Aldrich [®]	99.8%
Nafion[®]	Sigma-Aldrich [®]	5%
Hidróxido de sódio	Vetec	97%

3.2 Funcionalização e preparação do suporte de carbono Vulcan XC-72

A funcionalização do carbono Vulcan XC-72, conforme mostra o Esquema 1, foi realizada com o objetivo de melhorar a atividade catalítica e a fixação dos metais precursores em sua superfície. Para isto, foi realizado um tratamento com ácido nítrico (HNO_3 , 5 mol L^{-1}) com temperatura controlada de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. A amostra foi filtrada com membrana de ésteres de celulose (com poros de $47 \text{ }\mu\text{m}$ da Millipore) e lavada com água deionizada, em

seguida o sólido filtrado recebeu um tratamento com uma solução básica de hidróxido de sódio (NaOH) pH 14 por 1 hora a 50 °C. Posteriormente o carbono foi lavado com água deionizada várias vezes até atingir um pH neutro, filtrado e colocado na estufa (SOLAB) a 60 °C por 24 horas até a secagem total.



Esquema 1: Procedimento de funcionalização do Carbono

3.3 Preparação dos catalisadores

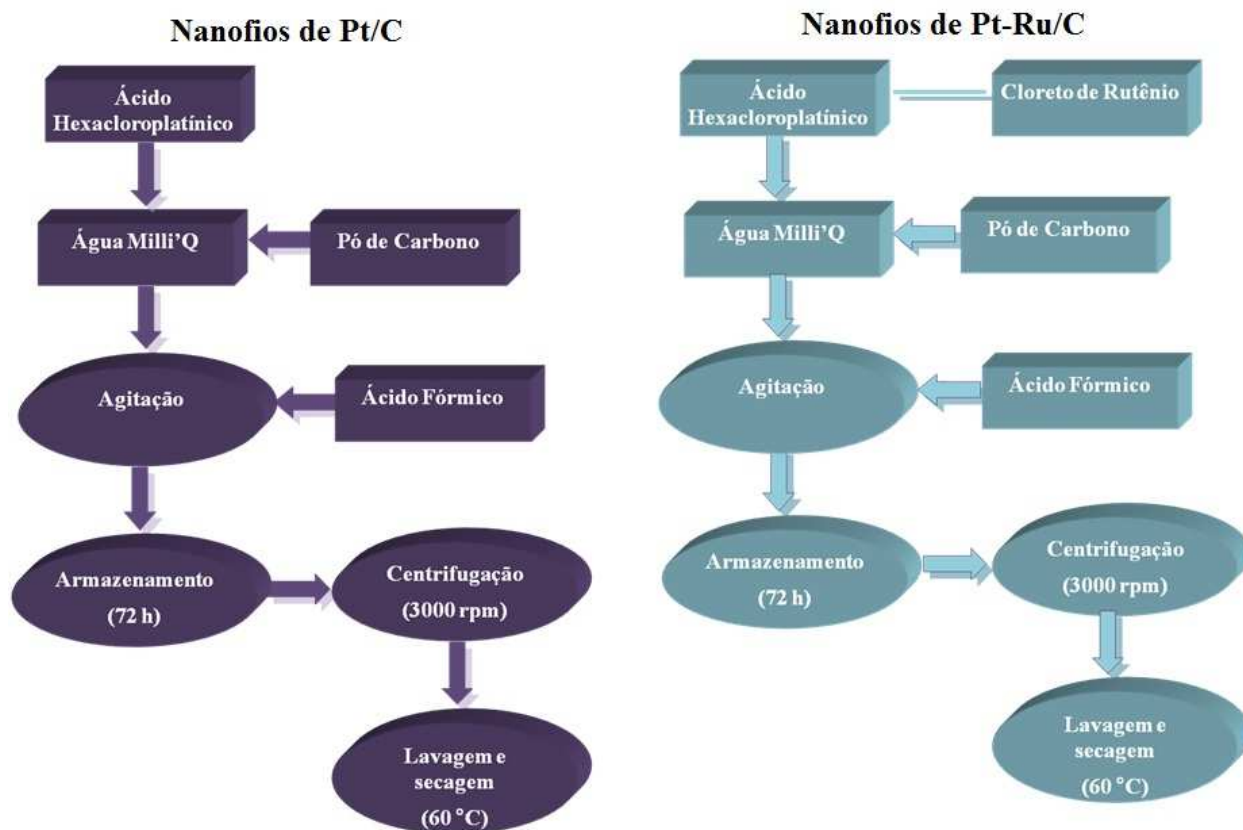
Os nanofios tiveram a relação carbono/metal mantida constante, na proporção em massa de 60% de carbono e 40% de carga metálica, sendo utilizadas diferentes proporções molares de platina e rutênio, como mostrado na Tabela 3. Os nanofios foram preparados pelo

método de redução química (SUN *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2012 e SUN *et al.*, 2007), usando ácido fórmico como agente redutor. Todos os experimentos foram conduzidos em solução aquosa, livre de surfactantes e à temperatura ambiente.

Tabela 3: Composições molares dos compósitos de nanofios sintetizados

Nomenclatura do compósito	% Pt	%Ru
Pt/C	100	0
Pt _{0,80} Ru _{0,20} /C	80	20
Pt _{0,70} Ru _{0,30} /C	70	30
Pt _{0,60} Ru _{0,40} /C	60	40
Pt _{0,50} Ru _{0,50} /C	50	50

Para o crescimento dos metais Pt e Pt–Ru no substrato de carbono, 0,6 mg de carbono foram dispersadas sob agitação em uma solução contendo ácido hexacloroplatínico e/ou cloreto de rutênio, 20 mL de água e 1 mL de ácido fórmico. Após esta dispersão inicial, a solução ficou estocada a temperatura ambiente por 72 horas. O produto foi separado por centrifugação e lavado várias vezes com água ultrapura e posteriormente levado para secagem a 60 °C por 30 minutos (Esquema 2). A carga de metal depositada em cada eletrodo foi de 19,6 µg/cm²; 17,33 µg/cm²; 16,01 µg/cm²; 14,56 µg/cm² e 12,90 µg/cm² para os nanofios de Pt/C; Pt_{0,80}Ru_{0,20}/C; Pt_{0,70}Ru_{0,30}/C; Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C; Pt_{0,50}Ru_{0,50}/C, respectivamente.



Esquema 2: Detalhamento da preparação dos nanofios, sendo: (1) Nanofios de Pt/C e (2) Nanofios Pt-Ru/C.

3.4 Célula Eletroquímica e eletrodos

Para os estudos eletroquímicos foi utilizada uma célula eletroquímica de um compartimento, confeccionada em vidro Pirex[®], com tampa de Teflon, a qual possui orifícios para o eletrodo de trabalho, referência e contra eletrodo, assim como, para a entrada e saída dos gases, como mostrado na Figura 3.

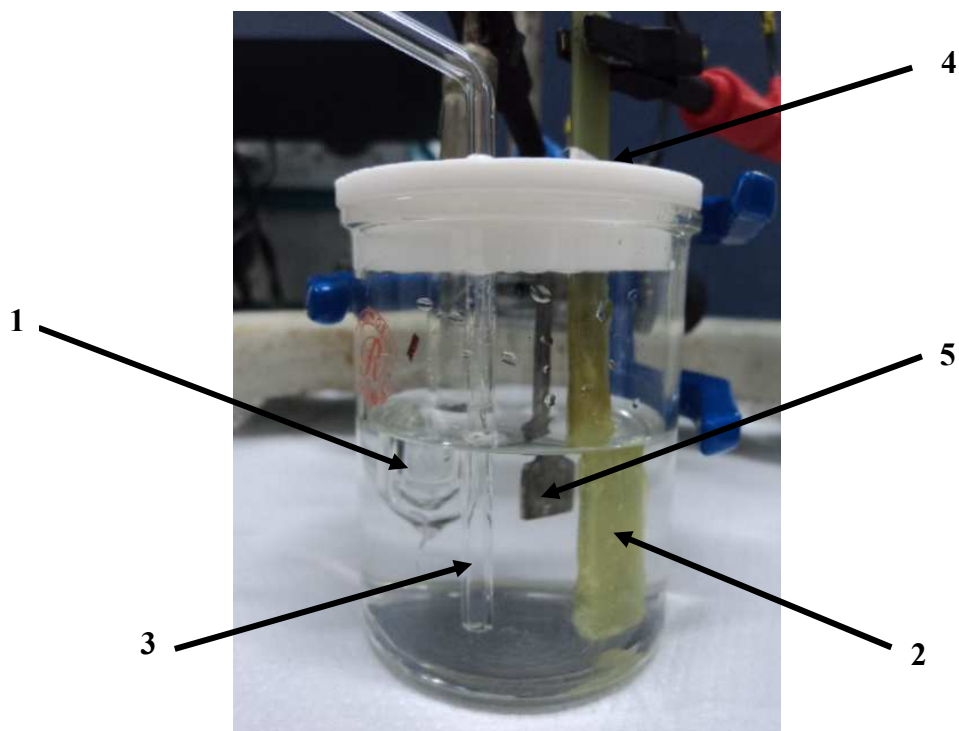


Figura 3: Representação esquemática da célula eletroquímica de um compartimento e três eletrodos, sendo constituída por: (1) eletrodo de referência, (2) eletrodo de trabalho, (3) entrada e (4) saída de gases e (5) eletrodo auxiliar.

3.5 Preparo dos eletrodos

Uma placa de diamante dopado com boro (DDB) com área geométrica de $0,49 \text{ cm}^2$ foi utilizada como eletrodo de trabalho, o qual se comportou como ânodo. O grau final de dopagem do eletrodo utilizado foi de 800 ppm de boro. O eletrodo de DDB foi colado sobre uma placa de cobre usando cola de prata como condutor e, posteriormente, com a finalidade de deixar exposta somente a superfície do diamante, o restante do eletrodo foi isolado com uma resina Araldite[®] (Figura 4).

Para todas as medidas eletroquímicas utilizou-se, como eletrodo auxiliar, uma placa de platina com área geométrica de aproximadamente $1,0 \text{ cm}^2$. O sistema de referência utilizado em todo o trabalho foi o eletrodo de hidrogênio preparado na mesma solução

(EHMS), que se encontrava imerso em um capilar de Luggin. Na Figura 5 são apresentados todos os eletrodos utilizados durante os estudos eletroquímicos.

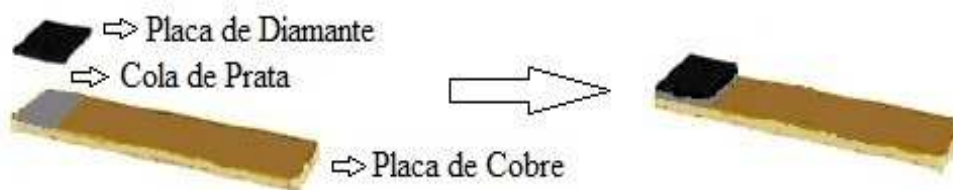


Figura 4: Representação esquemática do eletrodo de trabalho (DDB).

Para a produção de hidrogênio no eletrodo de referência, foi usada uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, que é a concentração ácida de trabalho utilizada em todos os experimentos, aplicando-se um potencial negativo constante de aproximadamente $4,0 \text{ V}$, com o auxílio de uma fonte estabilizadora pelo tempo aproximado de 20 segundos. Todos os potenciais apresentados aqui se encontram referidos a este eletrodo de referência.

A limpeza e ativação do eletrodo de DDB consistiram num pré-tratamento anódico da superfície do eletrodo em uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ aplicando um potencial de $+6,0 \text{ V}$ por 60 segundos, seguido de um pré-tratamento catódico, na mesma solução, aplicando um potencial de $-6,0 \text{ V}$ por 180 segundos assegurando a confiabilidade e a reprodutibilidade dos resultados experimentais.



Figura 5: Eletrodos utilizados na célula eletroquímica, sendo: (1) eletrodo de trabalho, (2) eletrodo auxiliar, (3) eletrodo de referência e (4) borbulhador.

O procedimento utilizado para a fixação dos catalisadores no eletrodo de trabalho foi similar ao descrito por SALAZAR-BANDA *et al.* (2012). Foram pesados 0,008 g dos compósitos sintetizados foram adicionadas a 200 μL de uma solução de Nafion[®] 0,5% (Aldrich[®], solução a 5% em alcoóis alifáticos) e 1000 μL de água ultra-pura. Esse sistema foi posteriormente submetido a um banho de ultra-som por 30 minutos para uma completa homogeneização. Após isso, 60 μL desta “tinta preta” produzida foi transferida para o eletrodo de DDB na forma de gotejamento utilizando uma micropipeta. Finalmente o eletrodo foi colocado na estufa por 20 minutos a 80 °C para a evaporação dos solventes (Figura 6).

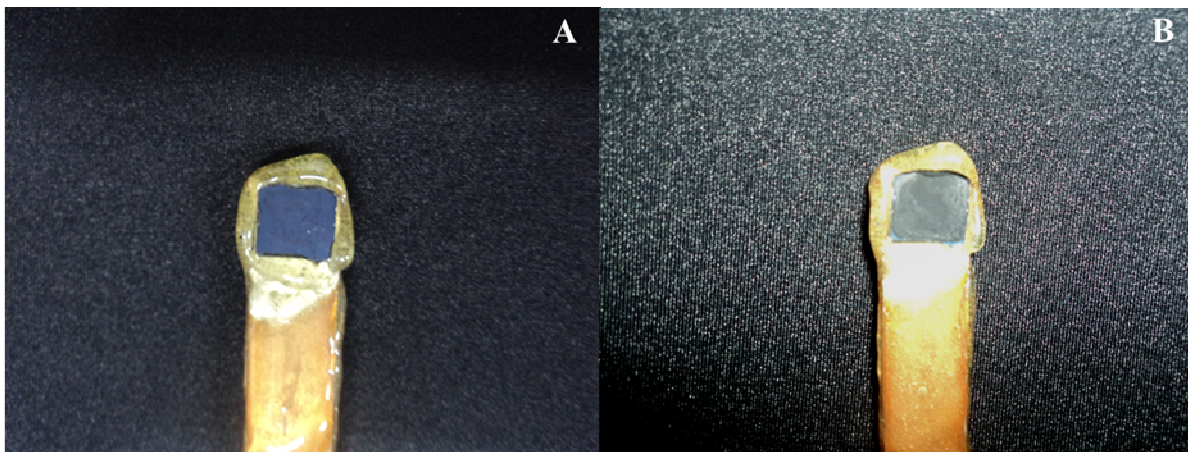


Figura 6: (A) Eletrodo de DDB sem depósito de catalisador e (B) Pó catalisado depositado sobre a superfície do DDB.

3.6 Caracterização física dos eletrocatalisadores

3.6.1 Difração de raios X

As análises dos difratogramas de raios X foram utilizadas para obter informações quanto à estrutura cristalina dos nanocatalisadores, bem como as fases presentes na composição destes eletrocatalisadores além de estimar o tamanho médio dos cristalitos através da equação de Scherrer (DE-LOS-SANTOS-ÁLVAREZ *et al.*, 2009).

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas na Universidade Federal de Sergipe (UFS) utilizando um difratômetro de raios X Rigaku Ultima universal + RINT 2000/PC, operando com radiação Cu K α ($\lambda = 0.15418$ nm), imagens geradas a 50 kV e 100 mA, com velocidade de varredura 2° min^{-1} e intervalo de varredura entre 20° e 90° . Para esta análise uma pequena quantidade do nanocatalisador foi peneirada e compactada numa lâmina de vidro, esta lâmina foi posteriormente colocada na câmara do difratômetro de raios X para realização das análises.

O valor médio do diâmetro dos cristalitos foi determinado pela equação de Scherrer (Equação 15), considerando o pico de reflexão correspondente ao plano (220) da estrutura CFC da platina e suas ligas, pois no intervalo de 60° e 75° não há contribuições do carbono (WENDT *et al.*, 2005).

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Equação de Scherrer (15)}$$

Onde d é o diâmetro médio das partículas em angstroms, K é uma constante que depende da forma dos cristalitos (neste trabalho foi utilizado o valor de $K = 0,9$ para cristalitos esféricos), λ é o comprimento de onda da radiação usada, no caso do Cu K α ($\lambda = 0.15406$ nm). O valor de β pode ser dado apenas como a largura da meia altura, em radianos, do pico referente ao plano (220) da amostra medida e θ é o ângulo de Bragg, em graus, para o ponto de altura máxima do pico (220).

Os parâmetros de rede para os nanocatalisadores podem ser calculados utilizando os valores do comprimento de onda da radiação usada (λ) e do ângulo de Bragg (θ), em graus, para o ponto de altura máxima do pico analisado (220), a partir da equação 16.

$$a_{cfc} = \frac{\sqrt{2} \cdot \lambda}{\sin \theta} \quad \text{Equação 16}$$

3.6.2 Energia Dispersiva de raios X

A técnica de energia dispersiva de raios X (EDX) é utilizada para identificar a composição elementar de uma amostra. O aparelho utilizado para a microanálise de EDX foi um microscópio eletrônico TEM-MS JEOL 2100, operando com aceleração de 200 kV, do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), Campinas-SP.

3.6.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) fornece informações sobre o tamanho médio e a determinação do grau de dispersão das nanopartículas no suporte de carbono, já que o tamanho está relacionado à superfície específica do metal que é fundamental para a atividade catalítica dos eletrocatalisadores.

As análises de MET foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico TEM-MSJ JEOL 2100, operando com aceleração de 200 kV, do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), Campinas-SP - propostas TEM-MSJ 13225. As amostras sólidas foram dispersas em álcool isopropílico, onde foram homogeneizadas em um sistema de ultrassom por 60 min. Depois alíquotas deste material foram gotejadas e depositadas sobre uma grade de cobre (*Ultrathin carbon film-hole carbon 400 mesh Cooper grids*) recoberta por carbono (~ 4 nm). A medida do diâmetro e comprimento dos nanofios foi determinada utilizando o programa Image Tool.

3.7 Caracterização eletroquímica e eletro-oxidação de metanol

3.7.1 Voltametria cíclica

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada com a finalidade de se obter os perfis voltamétricos dos eletrocatalisadores preparados em laboratório. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato modelo (Autolab PGSTAT 302N) acoplado a um computador.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em um eletrólito de suporte (0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄) em um intervalo de potencial de 0,05 a 1,3 V vs. EHMS com velocidade de

varredura de 20 mV s^{-1} . Antes da realização dos estudos voltamétricos, os eletrodos foram submetidos a 500 ciclos de varredura em uma solução de eletrólito de suporte a uma velocidade de varredura de 500 mV s^{-1} em um intervalo de potencial de 0,05 a 0,8 V com a finalidade de ativar os sítios ativos e estabilizar o sistema. Os experimentos foram executados primeiro na ausência de álcool e posteriormente usando uma concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol, em solução saturada com nitrogênio para retirar o oxigênio dissolvido na solução e a temperatura ambiente.

Os valores de corrente obtidos nestes experimentos são expressos em Amperes (A) e normalizados pela quantidade de platina expressa em gramas j/A (g Pt)^{-1} .

A atividade catalítica dos eletrocatalisadores para a reação de oxidação de metanol foi testada através de experimentos de voltametria cíclica, cronoamperometria, curvas de polarização em estado quase estacionário (diagramas de Tafel).

3.7.2 Cronoamperometria

Na técnica de cronoamperometria, um valor de potencial é fixado, com o auxílio de um potenciostato e observa-se o comportamento da corrente em função do tempo. Esta técnica tem como objetivo avaliar a atividade catalítica dos eletrocatalisadores em potencial constante frente à oxidação de metanol.

Os testes cronoamperométricos foram feitos em um potencial fixo de $0,6 \text{ V vs. EHMS}$ durante 600 segundos, onde a concentração de metanol foi de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

3.7.3 Diagramas de Tafel

As curvas de polarização foram realizadas num intervalo de potencial de 0,1 a 0,8 V a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização a cada 20 mV (diagramas de Tafel) possibilitando uma melhor visualização do início dos potenciais das reações de oxidação e das atividades eletroquímicas dos eletrocatalisadores em estado quase estacionário.

3.7.4 Estabilidade eletroquímica

O estudo da estabilidade dos eletrocatalisadores foi realizado por comparação da resposta voltamétrica observada a cada 100 ciclos até atingir os 500 ciclos, após os 500 ciclos iniciais a resposta voltamétrica era obtida a cada 500 ciclos até chegar a um total de 3000 ciclos de varredura, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} numa faixa de potencial de 0,05 a 1,30 V vs. EHMS. Finalmente a percentagem de perda de área eletroquimicamente ativa foi estimada através da região de dessorção de hidrogênio em função do número de ciclos usados neste estudo (WANG DELI *et al.*, 2010). Para o cálculo da área eletroquimicamente ativa, após o cálculo da região de dessorção de hidrogênio este valor foi dividido pela velocidade de varredura (100 mV s^{-1}) e transformado para microcoulomb (μC), pois cada 1 cm^2 equivale a $210 \mu\text{C}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização física e eletroquímica dos nanofios de Pt/C e Pt-Ru/C preparados pelo método de redução química por meio de ácido fórmico.

4.1 Caracterização Física

4.1.1 Caracterização por Difractometria de Raios X (DRX)

A Figura 7 apresenta os difratogramas de raios X (radiação Cu $K\alpha$) obtidos por varredura contínua em baixo ângulo para os nanofios de Pt/C e para os nanofios Pt-Ru/C sintetizados neste estudo. Os difratogramas obtidos foram comparados com as fichas cristalográficas do JCPDS (sigla do inglês: Joint Committee of Power Diffraction Standards).

Assim, as estruturas encontradas nos eletrocatalisadores com as suas respectivas fichas cristalográficas foram as seguintes: Pt (04-0802), Ru (06-0663) e C (grafite) (41-1887). Para o cálculo do tamanho médio do cristalito foram selecionados os planos cristalinos de difração correspondente ao plano (220) dos diferentes eletrocatalisadores, isto foi feito a fim de evitar a interferência do suporte de carbono, o qual não apresenta picos ao redor deste ângulo.

A resposta de DRX para o eletrodo denominado como nanofios de Pt/C, revela a presença de um depósito de platina policristalina, de estrutura cúbica de face centrada (CFC), com os picos característicos nos valores de 2θ de 39,9°; 46,2°; 67,9; 81,0 e 86,1 graus, que correspondem aos planos de reflexão de (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente.

Em todos os difratogramas de raios X, observa-se um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, associado ao suporte de carbono Vulcan XC-72. Para os eletrocatalisadores contendo Pt–Ru/C nas proporções (80:20, 70:30 e 60:40) nenhum pico correspondente ao rutênio metálico foi observado, sugerindo a formação de liga (SIVAKUMAR e TRICOLI, 2006). Já na composição no qual o rutênio apresenta maior proporção (50:50) pode-se identificar a presença de picos de rutênio metálico no depósito. Além disso, foi observado também um ligeiro deslocamento dos picos referentes à Pt policristalina para valores de 2θ maiores, isto pode ser devido a formação de ligas Pt–Ru, pois como os átomos de rutênio apresentam tamanhos menores (GOJKOVIG *et al.*, 2003) ($r_{\text{Ru}} = 0,134$ pm) quando comparados com os átomos de platina ($r_{\text{Pt}} = 0,138$ pm) há uma contração na rede cristalina da platina (DEAN, 1985).

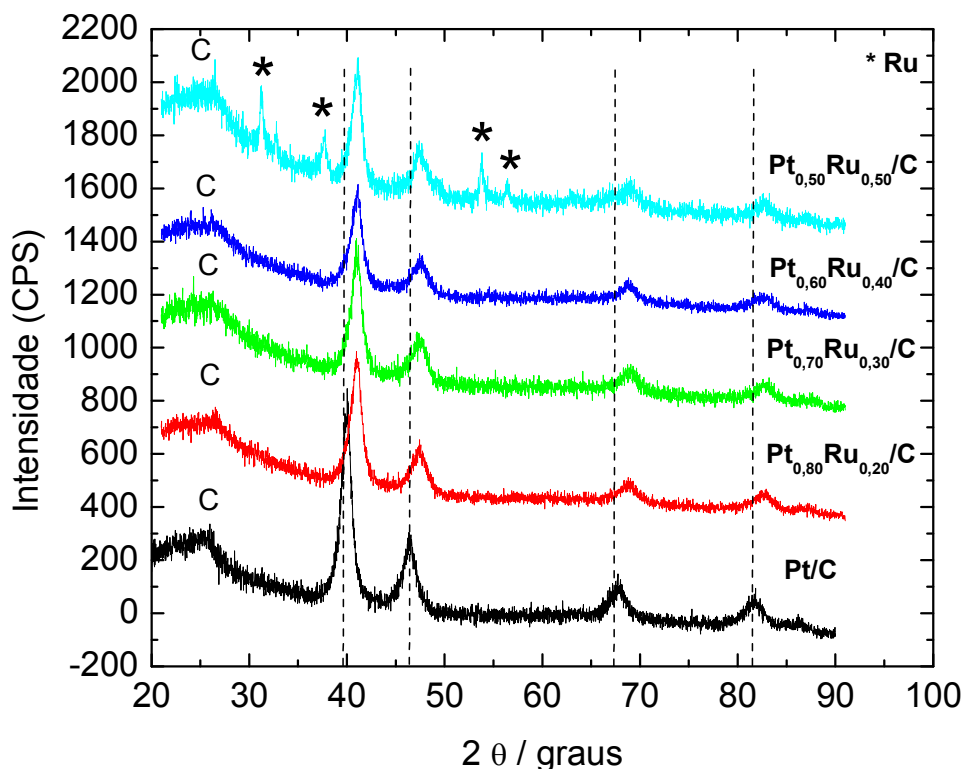


Figura 7: Difratogramas de raios X obtidos para os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução química. Radiação $\text{CuK}\alpha$, varredura contínua. As linhas verticais pretas correspondem à posição dos picos da Pt policristalina pura.

A presença do rutênio nos eletrocatalisadores binários é de suma importância, pois estes podem facilitar a oxidação de intermediários fortemente adsorvidos sobre a superfície da platina, além de resultar numa melhor atividade catalítica para a reação estudada diminuindo o potencial de início de oxidação do combustível quando comparado com a platina pura.

A Tabela 4 contém os parâmetros estruturais do tamanho médio dos cristalitos e o parâmetro de rede α . Os valores dos tamanhos médios dos cristalitos calculados pela equação de Scherrer estão na faixa de 1,70 a 2,20 nm, indicando que esta metodologia é bastante promissora para a preparação dos eletrocatalisadores propostos frente a oxidação de metanol. Observa-se também que devido aos menores valores nos tamanhos dos cristalitos com a

presença de rutênio variando de 1,70 a 1,77 nm com relação aos da platina (2,20 nm) tem-se uma maior contração da rede cristalina proporcionando uma distância interplanar menor na rede. Neste sentido, tem-se uma ligeira contração do parâmetro de rede dos nanofios contendo rutênio com relação aos nanofios de platina para 2θ menos positivos.

Tabela 4: Parâmetros estruturais obtidos pela técnica de DRX para os eletrocatalisadores

Eletrocatalisadores	Tamanho médio do cristalito (nm)	Parâmetro de rede a (nm)
Pt/C	2,20	2,51
Pt _{0,80} Ru _{0,20} /C	1,77	2,49
Pt _{0,70} Ru _{0,30} /C	1,73	2,49
Pt _{0,60} Ru _{0,40} /C	1,71	2,48
Pt _{0,50} Ru _{0,50} /C	1,70	2,47

A Figura 8 apresenta a análise realizada por EDX dos nanofios de Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C confirmando inicialmente a presença dos dois metais esperados como também a presença do cobre, o qual é devido à malha utilizada para a análise de EDX durante as medidas de MET. Além disso, pode-se observar também que os eletrocatalisadores não apresentaram nenhuma impureza em sua composição, pois somente os metais sintetizados aparecem no espectro de energia dispersiva de raios X.

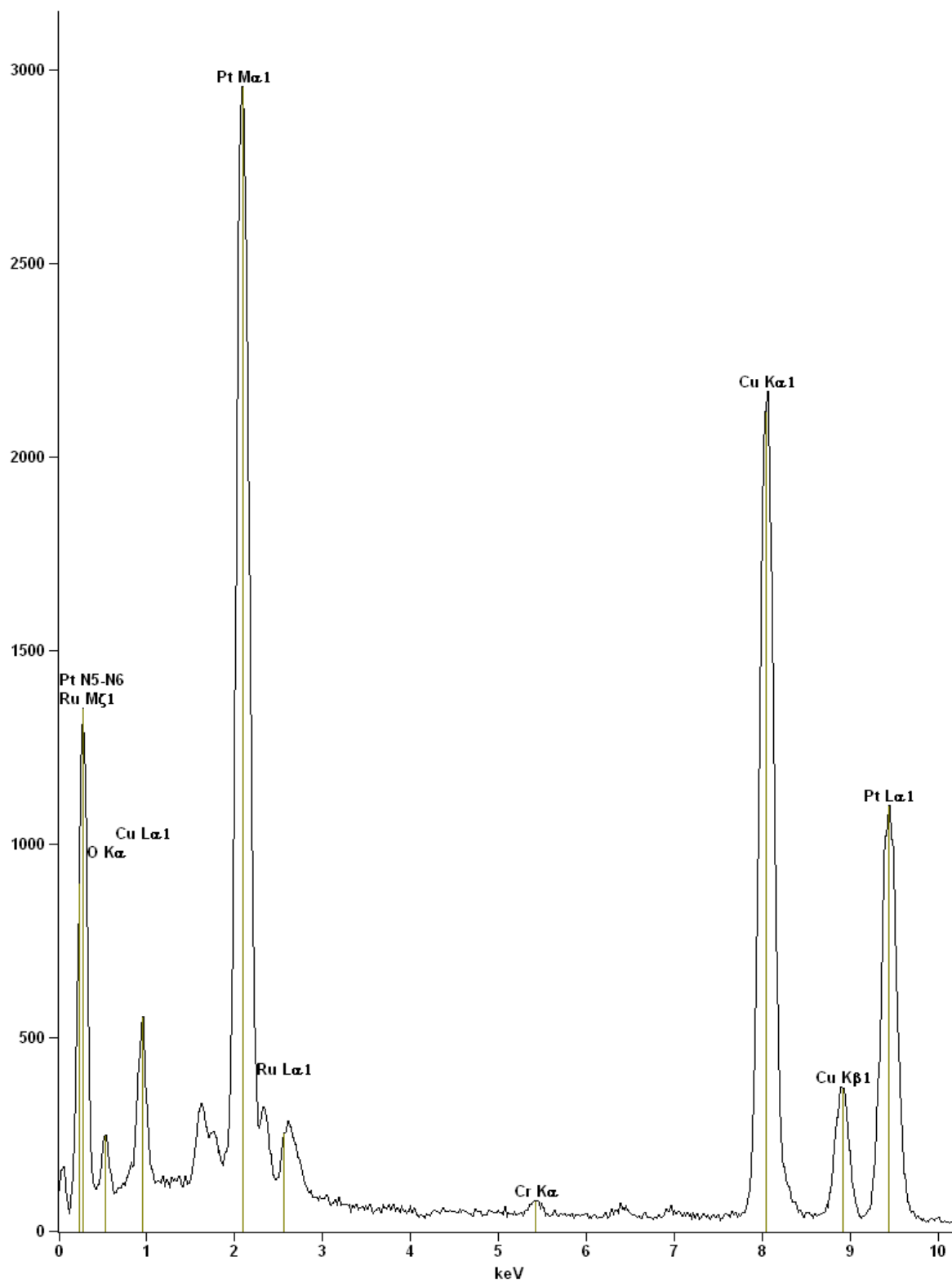


Figura 8: Estudo realizado por EDX dos nanofios de Pt_{0,60}-Ru_{0,40}/C obtidos pelo método de redução química.

4.1.2 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise de MET fornece informações importantes de materiais nanoestruturadas, tais como: a distribuição média dos tamanhos e informações com relação à forma e como estão organizados estes materiais. As imagens apresentadas neste trabalho foram selecionadas por serem as mais representativas de várias imagens coletadas durante as análises. As imagens de MET mostraram que o método utilizado na preparação dos catalisadores é eficiente para a produção de nanofios arrançados em formatos de estrela. Na Figura 9 são apresentados os nanofios de Pt sem suporte de carbono, que têm uma largura de aproximadamente 5 nm e estão interligados formando aglomerados de nanofios de tamanho semelhante.

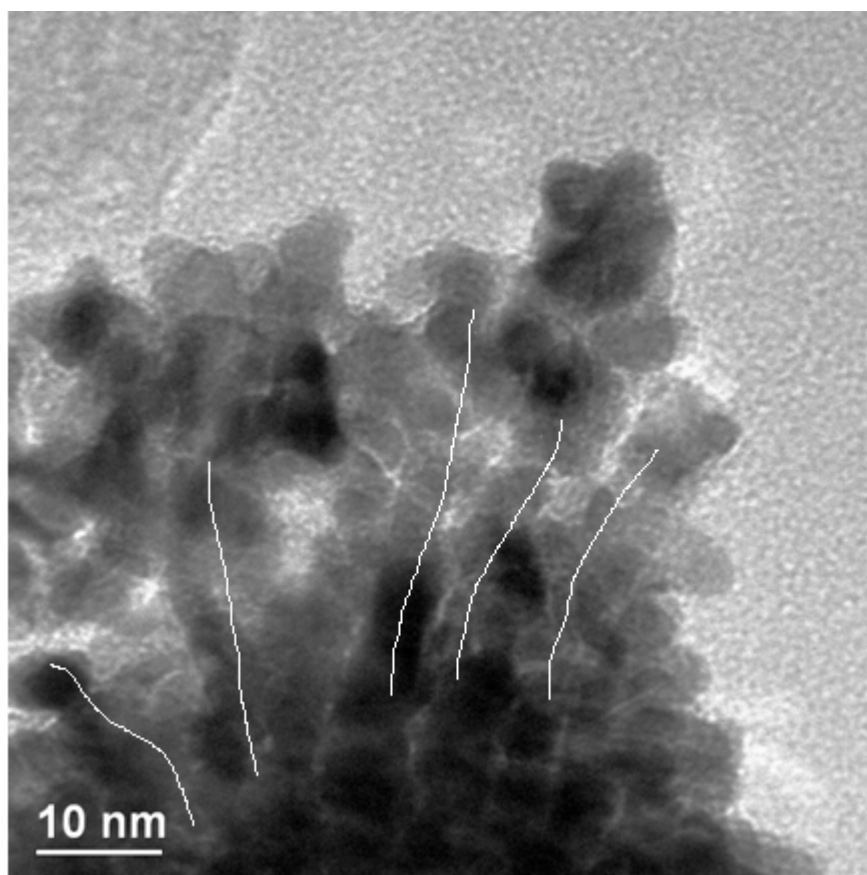


Figura 9: Micrografias obtidas por MET dos nanofios de Pt sem suporte de carbono obtidos pelo método de redução química.

Na Figura 10 são mostradas as imagens de MET obtidas dos nanofios de Pt/C e PtRu/C em diferentes composições. A Figura 10 A mostra os nanofios de Pt/C que apresentaram comprimento de $15\text{ nm} \pm 1,66$ e diâmetro de 5 nm já os nanofios de $\text{Pt}_{0,80}\text{Ru}_{0,20}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,60}\text{Ru}_{0,40}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{Ru}_{0,50}/\text{C}$ apresentaram comprimentos e diâmetros de 19 nm, 4 nm (Figura 10 B); 12 nm, 4 nm (Figura 10 C) e 18 nm, 4 nm (Figura 10 D), respectivamente.

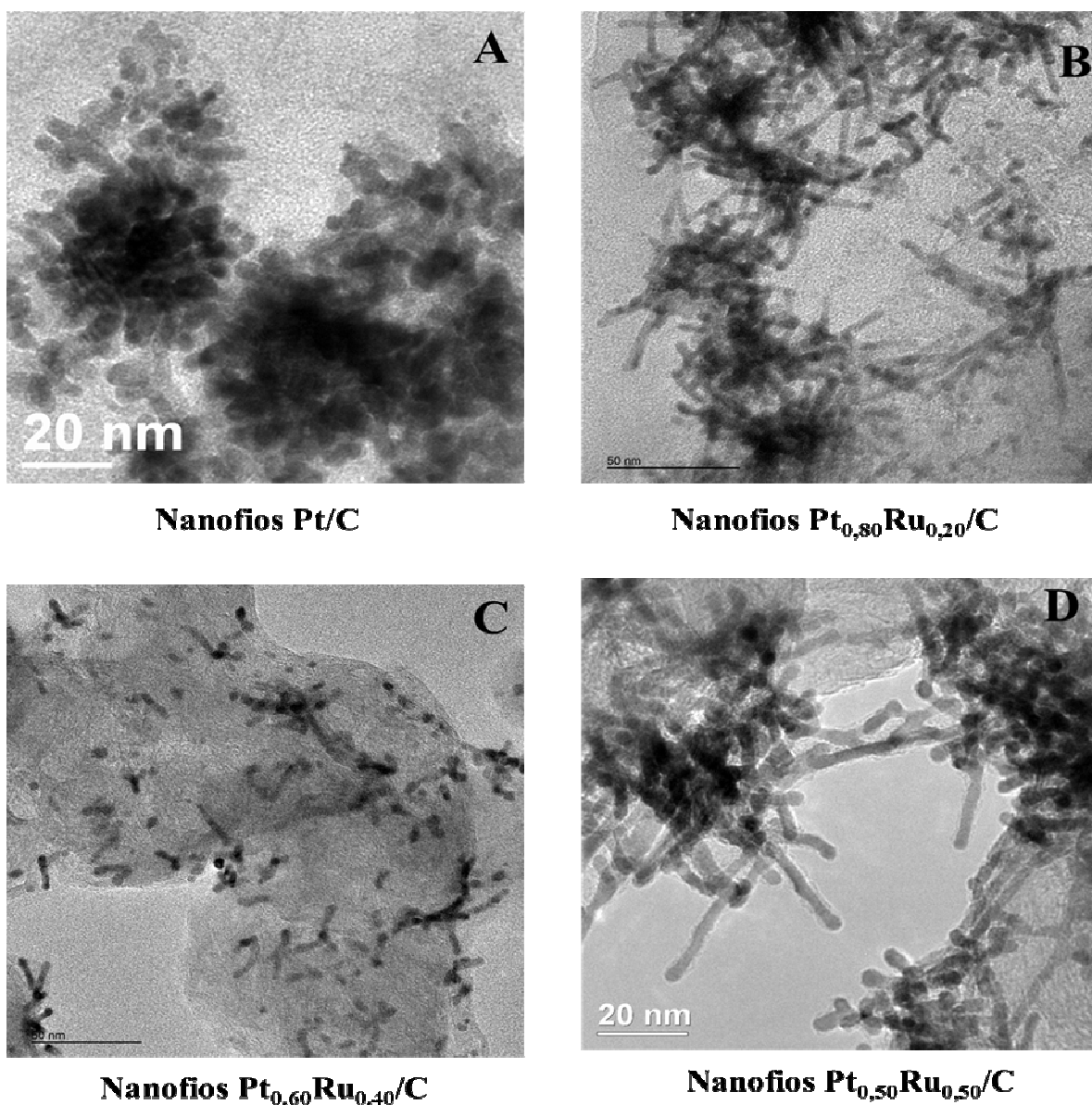


Figura 10: (A) Micrografias obtidas por MET dos nanofios de Pt/C e dos nanofios de Pt-Ru/C pelo método de redução química.

4.2 Estudos Eletroquímicos

4.2.1 Caracterização Eletroquímica dos Nanocatalisadores

As análises de voltametria cíclica foram realizadas para caracterizar eletroquimicamente os nanocatalisadores. Todos os voltamogramas cíclicos foram realizados a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , sendo que os valores de corrente obtidos foram normalizados pela quantidade de gramas inicial de Pt contida em cada eletrocatalisador

Na Figura 11, observa-se o voltamograma cíclico obtido dos nanofios de Pt/C em eletrólito ácido, no qual destacam-se três regiões bem definidas dentro dos intervalos de potencial de 0,05 a 1,30 V *vs.* EHMS mostrando que os nanofios de Pt/C apresenta alta pureza, pois o seu perfil voltamétrico assemelha-se ao da platina metálica policristalina.

Na primeira região entre os potenciais de 0,03 e 0,3 V *vs.* EHMS ocorrem os processos de adsorção de hidrogênio (H_{ads}) (varredura catódica) e de dessorção do hidrogênio adsorvido (varredura anódica). Na segunda região entre 0,3 a 0,9 V (varredura anódica) o eletrodo se apresenta como idealmente polarizado, devido à arrumação dos íons na região de dupla camada elétrica, apresentando apenas correntes capacitivas (SANTOS E TREMILIOSI-FILHO, 2001).

De 0,9 a 1,30 V, terceira região, (varredura anódica) ocorre o processo de oxidação da platina seguido da dissociação da água e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo. Este processo é quase reversível, pois há um deslocamento nos picos máximos de corrente anódica e catódica (SANTOS E TREMILIOSI-FILHO, 2001).

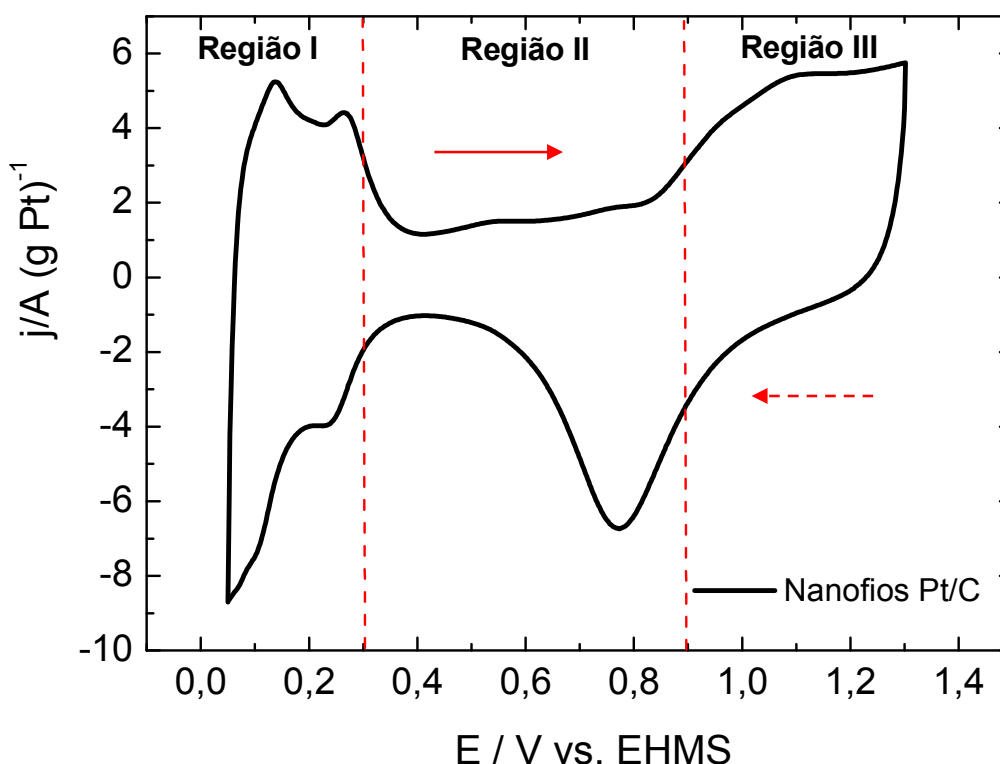


Figura 11: Voltamograma cíclico (segundo ciclo) realizado sobre os nanofios Pt/C no eletrólito de suporte H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (\longrightarrow) varredura anódica (\longleftarrow) varredura catódica.

Os voltamogramas cíclicos dos nanofios Pt/C; $\text{Pt}_{0,80}\text{Ru}_{0,20}/\text{C}$; $\text{Pt}_{0,70}\text{Ru}_{0,30}/\text{C}$; $\text{Pt}_{0,60}\text{Ru}_{0,40}/\text{C}$; $\text{Pt}_{0,50}\text{Ru}_{0,50}/\text{C}$ em meio ácido e na ausência de metanol mostram que ao ser adicionado o rutênio aos nanofios de Pt/C o comportamento é modificado (Figura 12). Os nanofios Pt–Ru/C mostraram um aumento nas correntes para a região da dupla camada elétrica (0,3 a 0,9 V) em relação aos nanofios de Pt/C, que pode ser atribuído a presença do rutênio na composição do eletrocatalisador (BRANDALISE, 2005), pois a adição deste material resulta numa maior formação de espécies oxigenadas favorecendo a oxidação do metanol. Podemos observar também um aumento na carga dos picos de adsorção e dessorção de hidrogênio e na pseudo-densidade de corrente conforme aumenta a quantidade de platina

na composição que pode estar relacionado com a quantidade de sítios ativos disponíveis da Pt (OH *et al*, 2007).

Os valores das áreas eletroativas dos eletrodos foram de 0,052 cm², 0,044 cm², 0,0388 cm², 0,0246 cm² e 0,0293 cm² para os nanofios Pt_{0,80}Ru_{0,20}/C, Pt_{0,70}Ru_{0,30}/C, Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C, Pt_{0,50}Ru_{0,50}/C e Pt/C, respectivamente. Os valores obtidos mostram que a área eletricamente ativa dos nanofios Pt_{0,80}Ru_{0,20}/C é maior em comparação com os demais nanofios estudados. Na região de formação dos óxidos no intervalo de potencial de 0,9 a 1,30 (varredura anódica) ocorre um aumento na pseudo-densidade de corrente devido à quantidade de óxidos formados durante a oxidação da platina à medida que se aumenta a quantidade de platina nos nanocatalisadores, conseqüentemente há um aumento no pico de redução (varredura catódica) decorrente da formação destes óxidos. Pode-se observar também que este processo é quase reversível já que é observado um deslocamento nos picos de maior corrente (anódica e catódica).

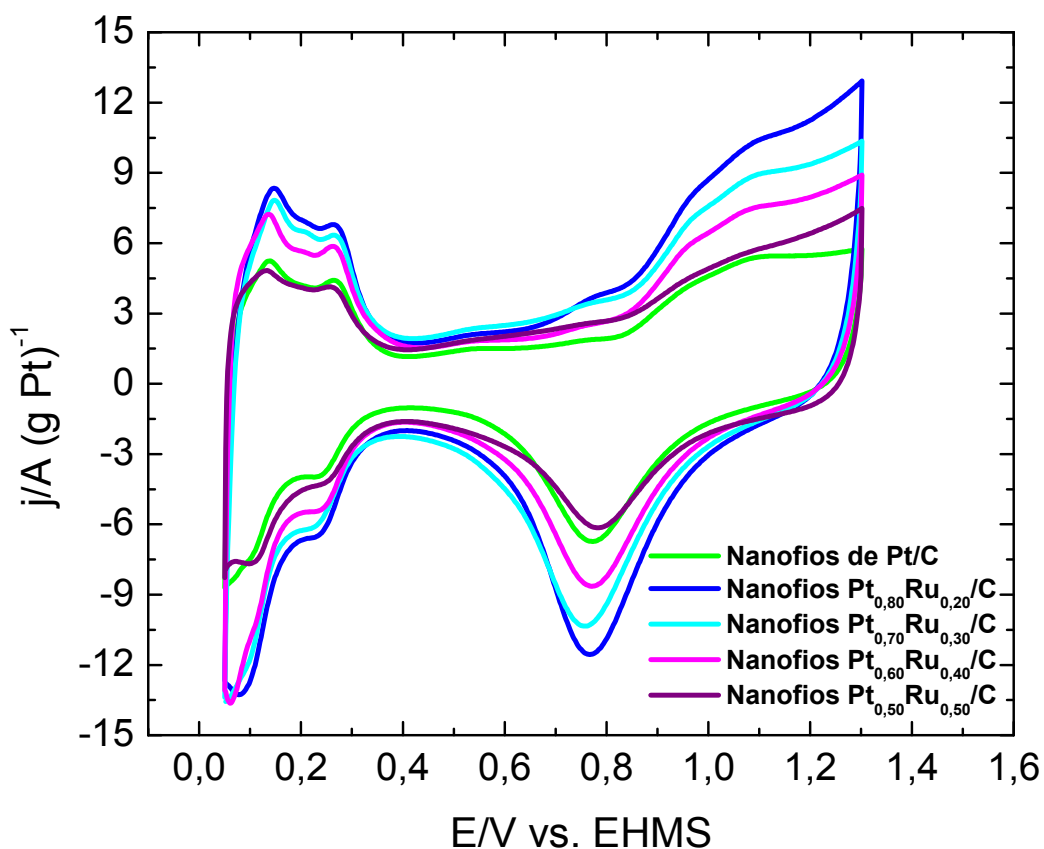


Figura 12: Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizados sobre os nanofios de: Pt/C, Pt_{0,80}Ru_{0,20}/C, Pt_{0,70}Ru_{0,30}/C, Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C e Pt_{0,50}Ru_{0,50}/C no eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) a v = 20 mV s⁻¹.

4.2.2 Oxidação Eletroquímica de Metanol

Inicialmente foi estudada a oxidação de metanol para os nanofios de Pt e Pt-Ru sem suporte de carbono em solução de 0,5 mol. L⁻¹ H₂SO₄, a uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ (Figura 13). Observa-se para os voltamogramas cíclicos a presença de picos definidos da oxidação de metanol, o potencial de início de oxidação para os nanofios de Pt foi de 0,53 V (determinado a j = 2 A (g Pt)⁻¹) e o dos nanofios de Pt-Ru foi de 0,58 V, mas estes electrocatalisadores foram pouco ativos para a oxidação de metanol em meio ácido

apresentando um desempenho bastante inferior aos electrocatalisadores contendo o suporte de carbono.

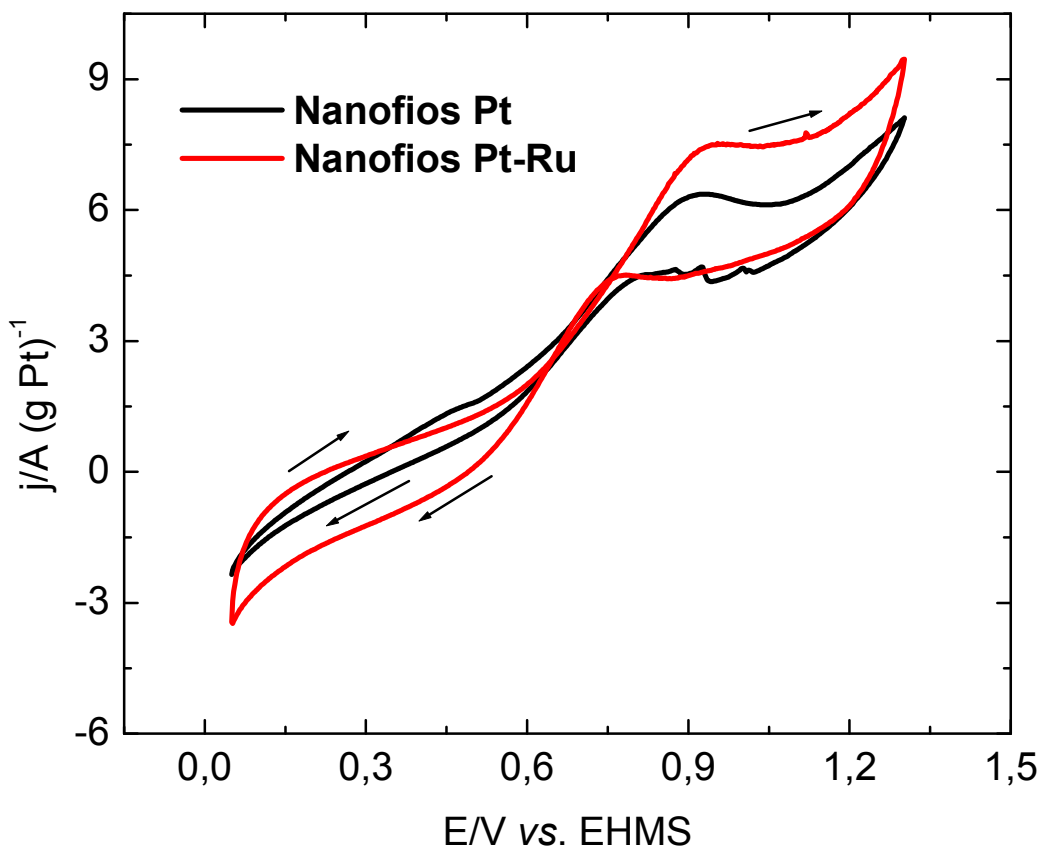
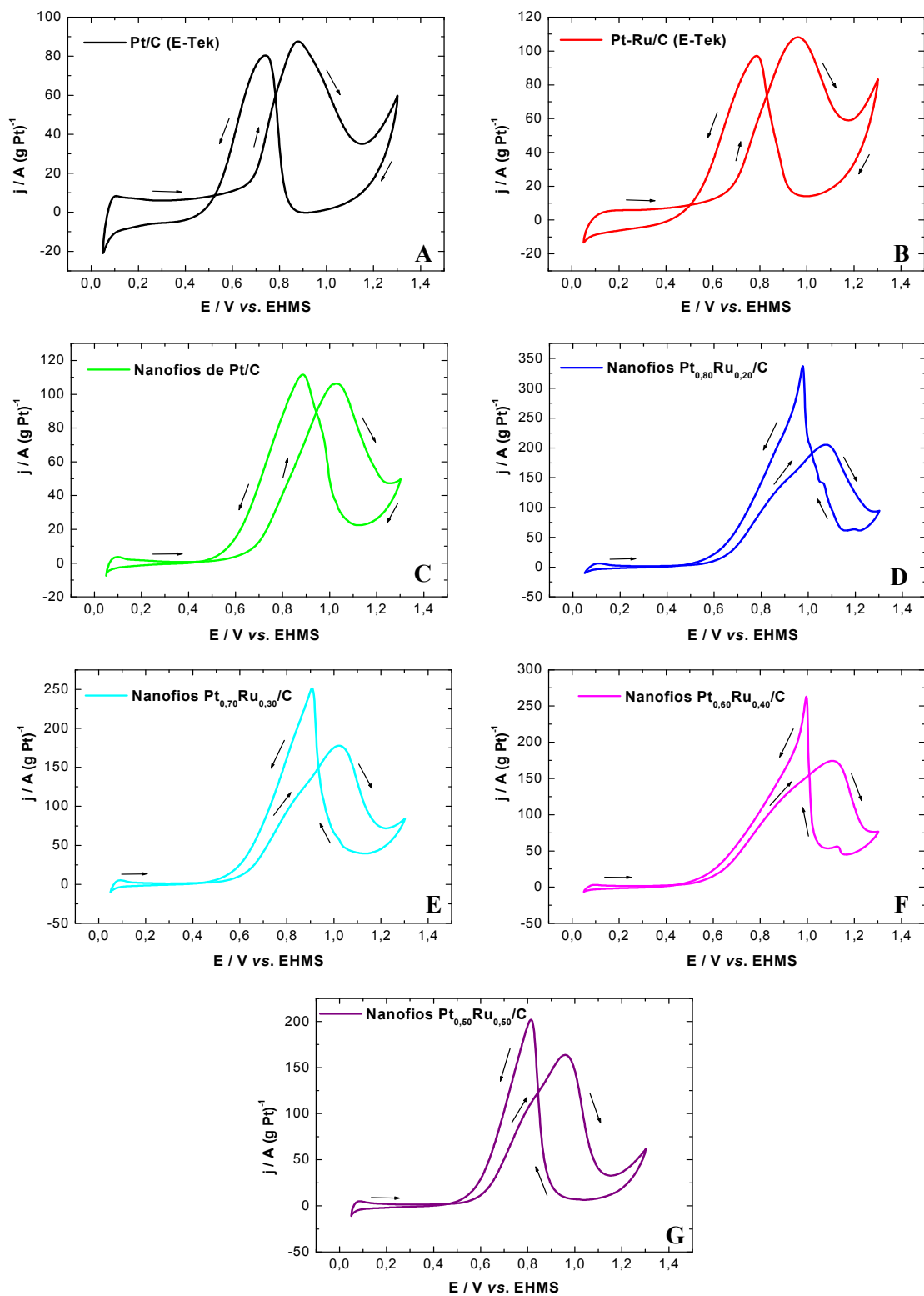


Figura 13: Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação electroquímica de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sobre os electrodos de Pt, e Pt-Ru sem suporte de carbono em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Seguidamente foi estudada a oxidação de metanol sobre os catalisadores (Pt/C e Pt-Ru/C da E-Tek com 10% de Pt) com a finalidade de comparação dos nanofios preparados pelo método de redução química via ácido fórmico. A atividade catalítica dos nanofios foi estudada através da voltametria cíclica utilizando uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} num intervalo de potencial de 0,05 a 1,30 V em um eletrólito de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol.



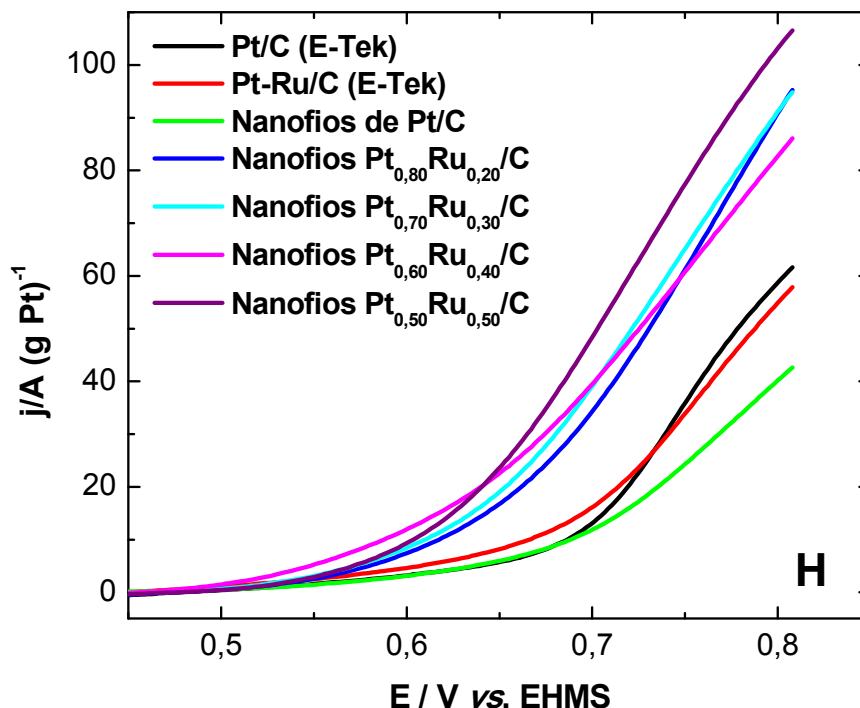


Figura 14: Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sobre os eletrodos: (A)–(B) Pt/C, e Pt-Ru/C da E-Tek, (C) nanofios de Pt/C, (D) $\text{Pt}_{0,80}\text{Ru}_{0,20}/\text{C}$, (E) $\text{Pt}_{0,70}\text{Ru}_{0,30}/\text{C}$, (F) $\text{Pt}_{0,60}\text{Ru}_{0,40}/\text{C}$ e (G) $\text{Pt}_{0,50}\text{Ru}_{0,50}/\text{C}$ em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. (H) Ampliação da região dos voltamogramas do início da oxidação, mostrando somente as varreduras anódicas.

Na Figura 14 (A) e (B) são apresentados os voltamogramas cíclicos dos nanocatalisadores de Pt/C e Pt–Ru/C da E-Tek. Os nanofios Pt/C e Pt–Ru/C nas diferentes proporções molares em meio ácido na presença de metanol são mostrados na Figura 14 (C a G). Estes apresentam picos característicos de oxidação de metanol. Para os nanofios de Pt–Ru/C em diferentes concentrações o pico anódico reverso (Ib) apresentou maior corrente de reativação com valores entre 199 e 330 $\text{A ((g Pt)}^{-1})$ do que o pico anódico (If) que apresentou valores entre 161 e 207 $\text{A ((g Pt)}^{-1})$, o que pode ser atribuído a remoção das espécies carbonáceas que não foram totalmente oxidadas na varredura anódica. Estes resultados mostram que devido à maior densidade de corrente nos picos anódicos reverso, os nanofios apresentam uma maior quantidade de metanol sendo oxidada e com isso uma maior formação de espécies não oxidadas na superfície do eletrodo apresentando, assim, um maior

pico de reativação em comparação com as nanopartículas comerciais como mostra a Tabela 5 (LI *et al.*, 2002).

O início da eletrooxidação do metanol nos catalisadores Pt/C e Pt–Ru/C ambos da E-Tek ocorre em aproximadamente 0,66 e 0,63 V, respectivamente, (todos os potenciais de início da reação foram obtidos usando um valor fixo de $j = 2 \text{ A (g Pt)}^{-1}$). Os nanocatalisadores contendo rutênio apresentaram menores potenciais de início da reação, conforme mostra a Figura 14 (H), demonstrando uma alta atividade catalítica para a oxidação de metanol em comparação aos nanofios de Pt/C e às nanopartículas comerciais de Pt/C e Pt–Ru/C.

Para melhor visualização do início de oxidação Figura 14 (H), construiu-se a Tabela 5 onde são apresentados os potenciais de início de oxidação do metanol referentes aos electrocatalisadores Pt/C e Pt-Ru/C da E-Tek e dos nanofios em diferentes composições molares preparados pelo método de redução química.

A oxidação eletroquímica do metanol em meio ácido estudada sobre os nanofios Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C apresenta um início de reação em 0,54 V. A adição do rutênio nos nanofios de Pt/C reduz o potencial de início desta reação em 0,12 V e 0,15 V, quando comparado com a Pt/C da E-Tek e com os nanofios de Pt/C, respectivamente.

Os nanofios Pt_{0,80}Ru_{0,20}/C; Pt_{0,70}Ru_{0,30}/C; Pt_{0,50}Ru_{0,50}/C apresentaram potenciais de início da reação iguais a 0,59; 0,59; 0,58 V respectivamente. Por outro lado, os valores da pseudo densidade de corrente observada para os nanofios contendo rutênio são maiores do que os electrocatalisadores comerciais e dos nanofios de Pt/C na faixa de potenciais de interesse para o estudo em células a combustível (0,3 a 0,6 V) (SPINACÉ *et al.*, 2004). É possível inferir que a melhora na eficiência desta reação está relacionada com o mecanismo bifuncional que o rutênio exerce sobre a platina (WATANABE e MOTOO, 1975) e/ou ao efeito ligante exercido pelo rutênio aos átomos de platina vizinhos (JANSSEN e MOOLHUYSEN, 1977).

Tabela 5: Potenciais de início e picos de corrente de oxidação de metanol dos eletrocatalisadores.

Eletrocatalisador	E inicial de oxidação (V)	j_f (A (g Pt⁻¹))	j_b (A (g Pt⁻¹))
Pt/ E-Tek	0,66	88	79
Pt–Ru/C E-tek	0,63	107	96
Nanofios Pt/C	0,69	106	110
Nanofios Pt _{0,80} Ru _{0,20} /C	0,59	205	330
Nanofios Pt _{0,70} Ru _{0,30} /C	0,59	178	248
Nanofios Pt _{0,60} Ru _{0,40} /C	0,54	173	259
Nanofios Pt _{0,50} Ru _{0,50} /C	0,58	161	199

Segundo o trabalho desenvolvido por CHOI e WOO (2003), onde nanofios de Pt–Ru foram sintetizados em um nanoreator e comparados com Pt–Ru comercial, a atividade catalítica para a oxidação de metanol foi estudada por voltametria cíclica. Os nanofios se tornaram mais ativos do que o catalisador comercial em potenciais mais elevados ($E > 0,55$ V), pois os materiais nanoestruturados de Pt–Ru no ânodo apresentam um melhor desempenho devido a sua estrutura de rede levando a uma transferência de massa efetiva no conjunto membrana-eletrodo. O desempenho relativo de um ânodo depende fortemente deste transporte de massa entre os reagentes e produtos, assim como da condutividade elétrica da camada do catalisador e do transporte de prótons (STEIGERWALT *et al.*, 2002).

Ainda segundo CHOI e WOO (2003) quando os nanofios de Pt–Ru são comparados com Pt–Ru comercial que apresenta uma morfologia controlada, a aplicação de uma rede tridimensional de nanofios Pt–Ru como material do eletrodo apresenta algumas

vantagens, ou seja, o número de interfaces que resultam na mistura do eletrocatalisador e aglomerados são reduzidas e utiliza-se seus mesoporos para o transporte de massa através da difusão dos reagentes e produtos. Além disso, o teor do ligante Nafion[®] no ânodo torna o caminho mais eficiente para o CO₂ devido à morfologia favorável.

4.2.3 Cronoamperometria

A Figura 15 mostra os cronoamperogramas obtidos durante a oxidação de metanol, para os nanofios de Pt/C, Pt_{0,80}Ru_{0,20}/C, Pt_{0,70}Ru_{0,30}/C, Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C e Pt_{0,50}Ru_{0,50}/C comparados com a Pt/C e Pt-Ru/C da E-Tek em estado estacionário. Estes mostram a resposta da pseudo densidade de corrente em função do tempo, utilizando um potencial fixo de 0,6 V *versus* EHMS durante 600 segundos. Este potencial foi escolhido por estar dentro da faixa de interesse tecnológico das células a combustível de metanol direto (0,3 a 0,6 V). As curvas cronoamperométricas fornecem informações sobre o envenenamento do catalisador e sua perda de estabilidade com o tempo.

Observa-se nesta Figura 15 a diminuição da pseudo densidade de corrente com o tempo para todos os nanocatalisadores, porém em diferentes proporções. Este fenômeno indica o envenenamento por subprodutos da reação de eletro-oxidação. Logo após a aplicação do potencial, a corrente decresce rapidamente devido ao carregamento da dupla camada e a outros processos na superfície do eletrodo (BERGAMASKI *et al.*, 2008). Aos 600 s de experimento, os nanofios Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C apresentam um valor elevado de densidade de corrente $j = \sim 12 \text{ A (g Pt)}^{-1}$ se comparado com a Pt/C e Pt-Ru/C da E-Tek que apresentaram $j = \sim 3 \text{ A (g Pt)}^{-1}$, ou seja, este nanocatalisador obteve uma pseudo-densidade de corrente quatro vezes maior do que os nanocatalisadores comerciais. Os nanofios Pt_{0,70}Ru_{0,30}/C, Pt_{0,80}Ru_{0,20}/C,

Pt_{0,50}Ru_{0,50}/C e Pt/C, após este tempo, atingem a estabilidade com valores de j de aproximadamente 8; 6; 4 e 3 A (g Pt)⁻¹, respectivamente.

O fato da presença de elevados valores de pseudo densidade de corrente apresentado pelos nanofios Pt–Ru/C, principalmente o Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C, a baixos potenciais é uma característica bastante importante em aplicações em células a combustível, pois permite um maior aproveitamento da energia da célula.

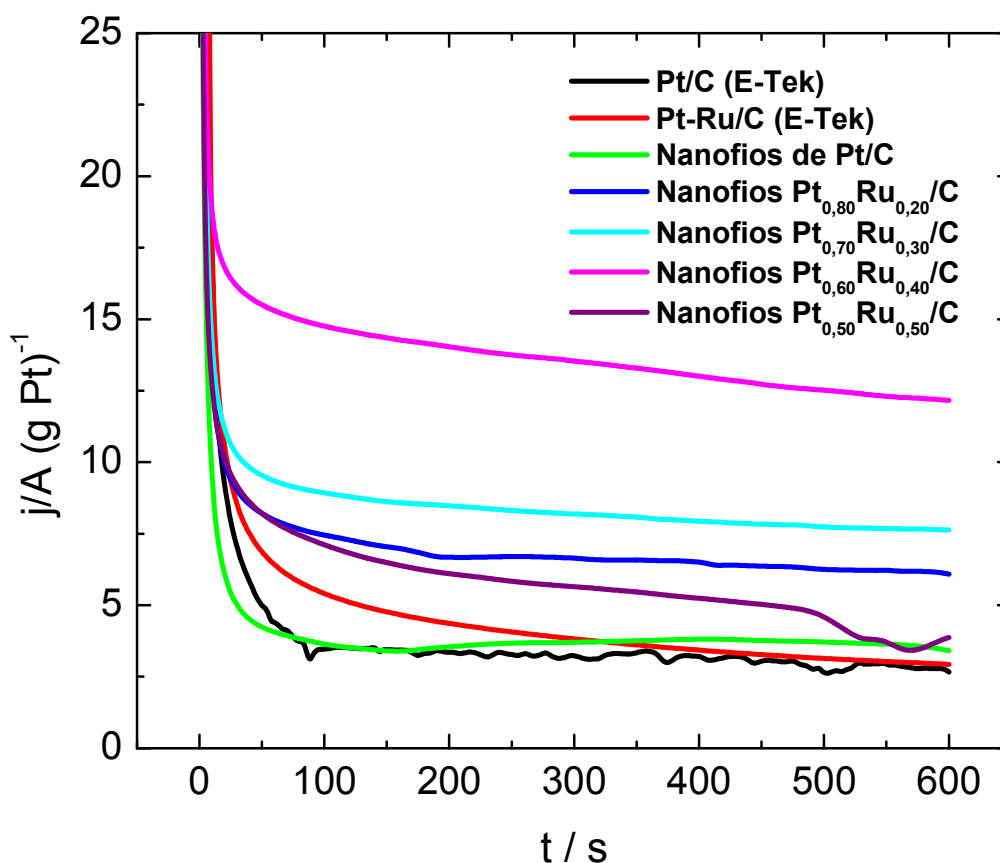


Figura 15: Curvas cronoamperométricas em 0,5 mol L⁻¹ de metanol em meio (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) em potencial anódico de 0,6 V, durante 600 segundos sobre o eletrodo Pt/C e Pt–Ru/C da E-Tek e nanofios Pt/C, Pt_{0,80}Ru_{0,20}/C, Pt_{0,70}Ru_{0,30}/C, Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C, Pt_{0,50}Ru_{0,50}/C.

Nanofios de PtMnO₂ em substrato de silício foram sintetizados pela técnica de eletrodeposição e comparados com os nanofios de Pt por ZHAO e LI (2008). Os resultados

das análises de cronoamperometria a 0,6 V demonstraram que nos primeiros 500 s há uma queda de corrente por uma lenta decomposição, mas os valores obtidos pelos nanofios de PtMnO₂ foram mais elevados do que os obtidos nos nanofios de Pt. O decaimento mais gradual da densidade de corrente ao longo do tempo indica resistência melhorada ao CO. A densidade de corrente foi diminuída para 29% do seu valor inicial após 500 s para os nanofios de PtMnO₂ e de 50% para os nanofios de Pt. A melhor tolerância do CO pode ser explicada pelo mecanismo bifuncional. Os resultados mostraram que os nanofios de PtMnO₂ apresentaram um bom desempenho na resistência ao monóxido de carbono devida a presença do MnO₂ que aumentou a resistência ao envenenamento dos catalisadores e baixou o custo do eletrodo.

Materiais com tamanhos de partículas menores são normalmente mais ativos, devido ao maior número de átomos na superfície (STARZ *et al.*, 1999). Além disso, as propriedades eletrônicas do metal, o número de coordenação dos átomos, e a interação com suporte das nanopartículas são afetados pelo tamanho de partícula e pode favorecer as propriedades catalíticas dos materiais (GAN *et al.*, 2010). A estrutura dos poros (principalmente a presença de mesoporos) influencia a atividade catalítica devido ao transporte mais fácil de reagentes para os sítios ativos (SONG *et al.*, 2010).

4.2.4 Curvas de polarização

Para uma melhor comparação do desempenho catalítico dos nanafios de Pt/C e Pt–Ru/C foram obtidas curvas de polarização em estado quase estacionário representadas como diagramas de Tafel. Estas curvas em estado estacionário são ferramentas muito úteis para o estudo da oxidação eletroquímica de metanol, principalmente quando as curvas de Tafel correspondentes são utilizadas, uma vez que estas fornecem uma comparação direta das

atividades eletroquímicas dos eletrocatalisadores e dos potenciais de início de oxidação de uma forma simples, pois nessas condições apenas as correntes faradaicas são consideradas minimizando a contribuição dos processos capacitivos.

A Figura 16 mostra as curvas de Tafel para os nanofios de Pt/C e PtRu/C comparados com os eletrocatalisadores comerciais todas possuindo boa linearidade (R^2 entre os valores de 0,99459 – 0,99961). Os dados foram obtidos no modo potenciostático após 300 segundos de polarização em cada potencial e pode ser facilmente observado a partir desta Figura 16 que a melhor atividade catalítica para o oxidação de metanol obtém-se para os nanofios Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C.

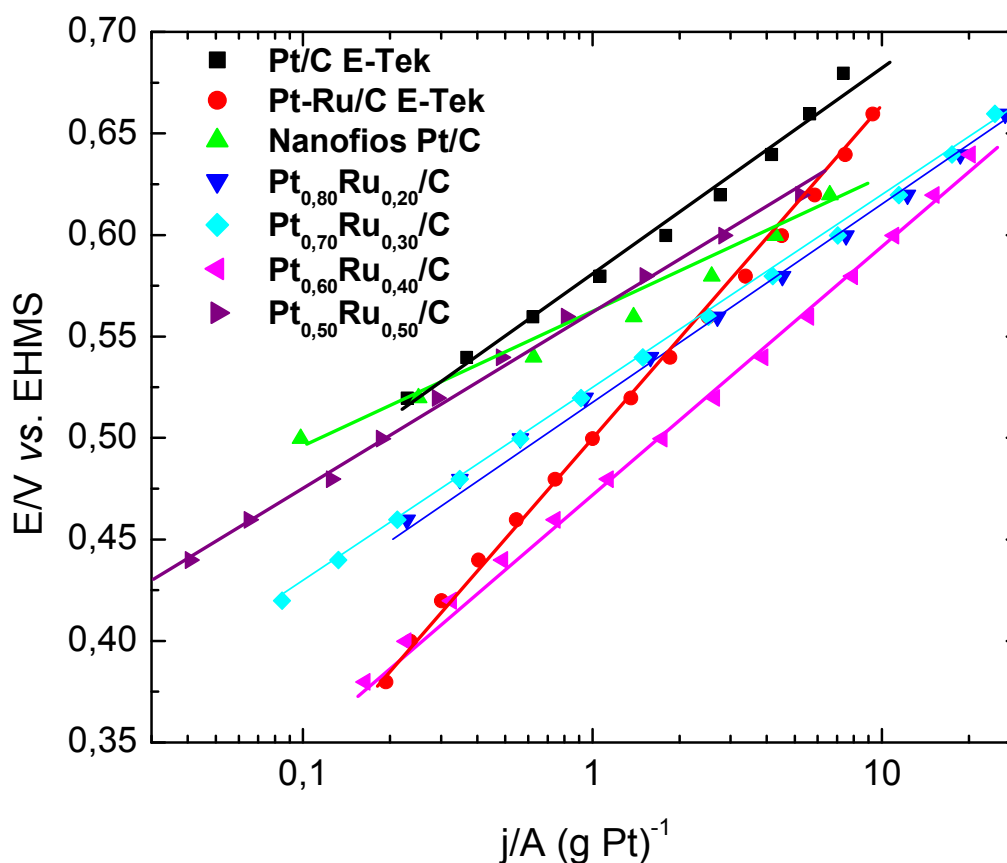


Figura 16: Curvas de polarização em estado estacionário representadas como diagramas de Tafel, para oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L⁻¹ em meio ácido dissolvido em H₂SO₄ mol L⁻¹, obtidos sobre os eletrocatalisadores: Pt/C e Pt-Ru/C da E-Tek; e nanofios Pt/C; Pt_{0,80}Ru_{0,20}/C; Pt_{0,70}Ru_{0,30}/C; Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C; Pt_{0,50}Ru_{0,50}/C.

As curvas de Tafel, Figura 16, indicam que o processo de oxidação do metanol começa em 0,51; 0,49; 0,44; 0,43; 0,41; 0,33 e 0,32 V vs. EHMS sobre os eletrodos de Pt/C, nanofios de Pt/C, nanofios de Pt_{0,80}Ru_{0,20}/C, nanofios de Pt_{0,50}Ru_{0,50}/C, nanofios de Pt_{0,70}Ru_{0,30}/C, Pt–Ru/C e nanofios de Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C, respectivamente, como mostrado na Tabela 6. Observa-se nesta tabela que os nanofios de Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C propiciaram uma diminuição do potencial de início da reação de oxidação de metanol de 0,19 V (comparado com a Pt/C) e 0,01 (com a Pt-Ru/C). Os outros nanocatalisadores apresentaram o início da reação em potenciais mais positivos comparado ao Pt–Ru/C, mas quando comparados com a Pt/C comercial apresentaram uma diminuição de 0,02; 0,07; 0,08; 0,10 V vs. EHMS sobre os nanofios de Pt/C, nanofios Pt_{0,80}Ru_{0,20}/C nanofios Pt_{0,50}Ru_{0,50}/C, nanofios Pt_{0,70}Ru_{0,30}/C, respectivamente. Assim, a adição do rutênio ao eletrodo produz um eletrocatalisador muito ativo diminuindo o potencial de início da oxidação do metanol para os nanofios. Os valores da pseudo-densidade de corrente (j) determinada a 0,55 V também são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros obtidos nos diagramas de Tafel da Figura 12: Potencial de início da reação de oxidação eletroquímica de metanol, pseudo-densidade de corrente e valores do coeficiente angular para os eletrocatalisadores.

Catalisador	Potencial de início da reação vs. EHMS	Pseudo-densidade de corrente determinada a 0,55 V / A (g Pt)⁻¹	Coefficiente angular / V dec⁻¹
Pt/C	0,51	0,7	0,101
Nanofios Pt/C	0,49	0,8	0,064
Nanofios Pt _{0,80} Ru _{0,20} /C	0,44	4,0	0,093
Nanofios Pt _{0,50} Ru _{0,50} /C	0,43	0,9	0,089
Nanofios Pt _{0,70} Ru _{0,30} /C	0,41	2,5	0,094
Pt-Ru/C	0,33	3,3	0,159
Nanofios Pt _{0,60} Ru _{0,40} /C	0,32	8,0	0,119

A elevada atividade catalítica é também observada nos nanofios $\text{Pt}_{0.60}\text{Ru}_{0.40}/\text{C}$ devido a um aumento de $\sim 11,5$ vezes na pseudo densidade de corrente quando comparado com a Pt/C da E-Tek, enquanto ao catalisador Pt–Ru/C obteve um aumento de $\sim 2,5$ vezes. Esta é uma característica muito importante para catalisadores que podem ser usados em aplicações práticas.

Os valores do coeficiente angular (b) obtidos nos diagramas de Tafel para os nanocatalisadores comerciais e os nanofios estão incluídos na Tabela 6. Estes valores variam de 0,064 a 0,159 V dec^{-1} . De acordo com a teoria cinética de reações eletródicas, para valores de coeficiente angular próximos de 0,120 V dec^{-1} assume-se o mecanismo de transferência do primeiro elétron como sendo a etapa determinante da velocidade de reação (TAPAN e PRAKASH, 2005). Sendo assim, para os nanofios $\text{Pt}_{0.60}\text{Ru}_{0.40}/\text{C}$ o valor do coeficiente angular foi de 0,119 V dec^{-1} podendo concluir que a etapa determinante da velocidade de reação da eletro-oxidação de metanol está relacionada com a quebra de uma das ligações de C–H na molécula de CH_3OH com a transferência do primeiro elétron.

Na pesquisa realizada por MASUD *et al.* (2012), foi estudada a atividade electrocatalítica do eletrodo de Pt modificado com óxido de tântalo como catalisador para a oxidação do metanol em meio ácido. O eletrodo de Pt modificado foi preparado através de uma eletrodeposição do metal tântalo para suportar uma maior oxidação de metanol comparado com o eletrodo de Pt não modificada. O eletrodo modificado apresentou uma mudança favorável significativa de 0,15 V do potencial de início da oxidação do metanol na direção negativa. As curvas de Tafel, apresentaram uma inclinação de 0,118 V dec^{-1} tanto para eletrodos não modificados e modificados de Pt, obtidos na oxidação do metanol refletindo que a oxidação de metanol procede com a transferência do primeiro elétron como o passo determinante da velocidade de reação.

O melhoramento observado foi atribuído a uma interação favorável metal - óxido metal que altera a propriedade eletrônica da Pt e, portanto, aumenta a oxidação dos produtos intermédios da reação (por exemplo, CO_{ads}). Além disso, uma possível contribuição do OH por meio do chamado mecanismo bifuncional foi proposto.

4.2.5 Estabilidade eletroquímica dos nanofios

A estabilidade eletroquímica dos nanofios sintetizados pelo método de redução química foi testada pela técnica de voltametria cíclica em comparação da resposta que foi observada a cada 100 ciclos de varredura para os primeiros 300 ciclos. Após 500 ciclos, a leitura do voltamograma foi realizada somente de 500 em 500 ciclos até atingir 3000 ciclos de varredura, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} numa faixa de potencial entre 0,05 e 1,30 V vs. EHMS (WANG DELI *et al.*, 2010).

O estudo da estabilidade dos nanofios é mostrado na Figura 17. Nesta figura pode-se observar que há uma perda na área eletroativa nos primeiros 1000 ciclos de varredura e que após esta quantidade de ciclos há uma perda muito pequena desta área eletroativa. Assim, a metodologia utilizada nesta dissertação para a produção de nanofios além de ser simples e de baixo custo produz eletrodos catalíticos estáveis podendo ser utilizados como ânodos em células a combustível.

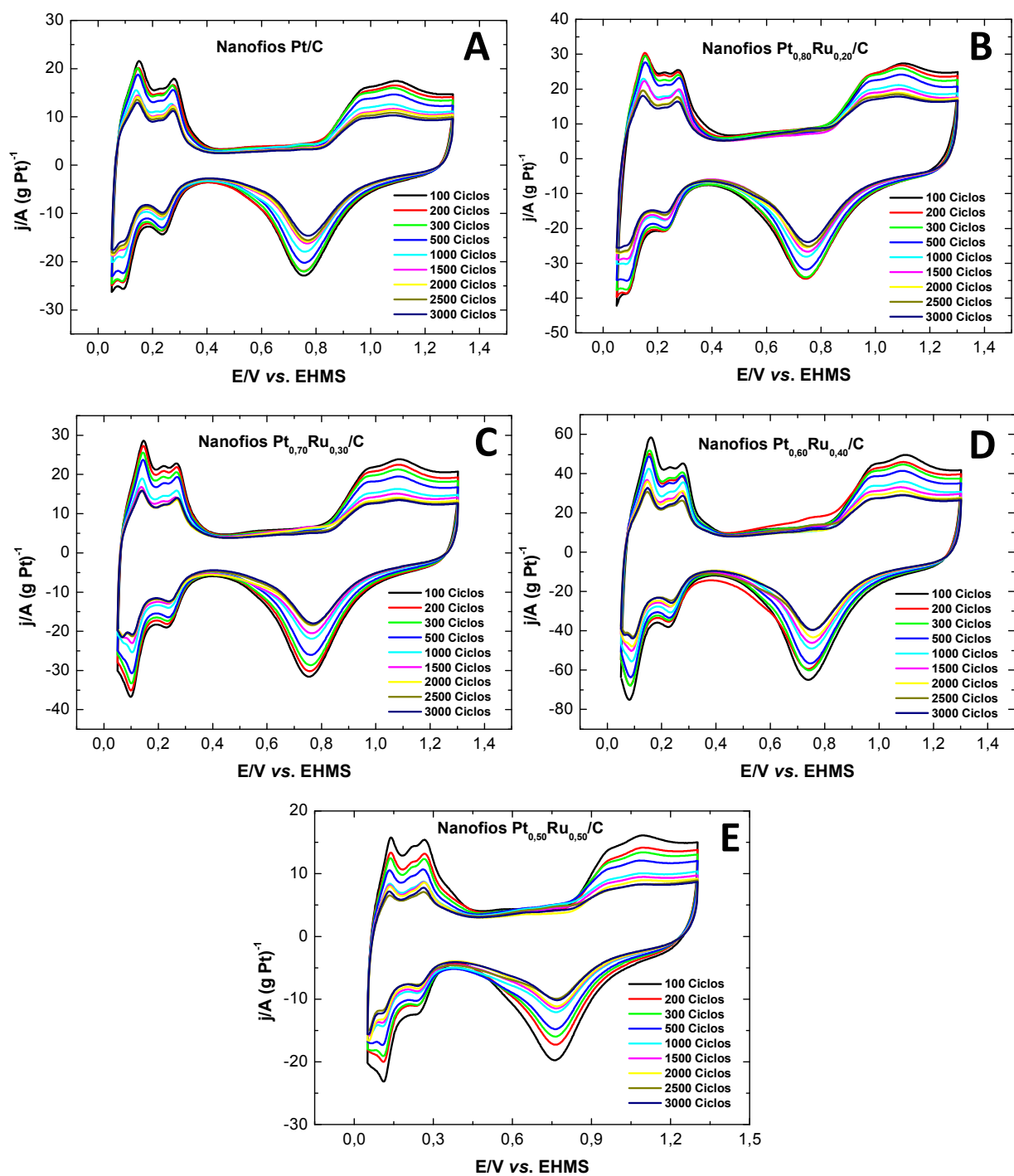


Figura 17: Estabilidade eletroquímica para oxidação eletroquímica de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido ($\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ mol L}^{-1}$) obtidos sobre os nanofios (A) Pt/C, (B) $\text{Pt}_{0,80}\text{Ru}_{0,20}/\text{C}$, (C) $\text{Pt}_{0,70}\text{Ru}_{0,30}/\text{C}$, (D) $\text{Pt}_{0,60}\text{Ru}_{0,40}/\text{C}$, (E) $\text{Pt}_{0,50}\text{Ru}_{0,50}/\text{C}$.

A Figura 18 mostra graficamente a resposta dos valores percentuais da área eletroquimicamente ativa das regiões de desorção de hidrogênio normalizadas pela área integrada vs. o número de ciclos (WANG, 2010). Sendo assim, os nanofios $Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C$ apresentaram uma boa estabilidade eletroquímica quando comparados com os outros nanofios. A perda da área eletroativa foi em torno de 25% após 3000 ciclos de varredura. Os nanofios Pt/C , $Pt_{0,80}Ru_{0,20}/C$, $Pt_{0,70}Ru_{0,30}/C$ tiveram uma perda da área eletroativa de 45%, 42%, 43%, respectivamente. Os nanofios $Pt_{0,50}Ru_{0,50}/C$ apresentaram uma perda de 55% de área eletroativa, apresentando como o eletrocatalisador com maior perda de estabilidade eletroquímica. Depois dos 1500 ciclos de varredura a área eletroativa dos nanofios de $Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C$ e $Pt_{0,50}Ru_{0,50}/C$ não apresenta perda significativa se mantendo constante até os 3000 ciclos.

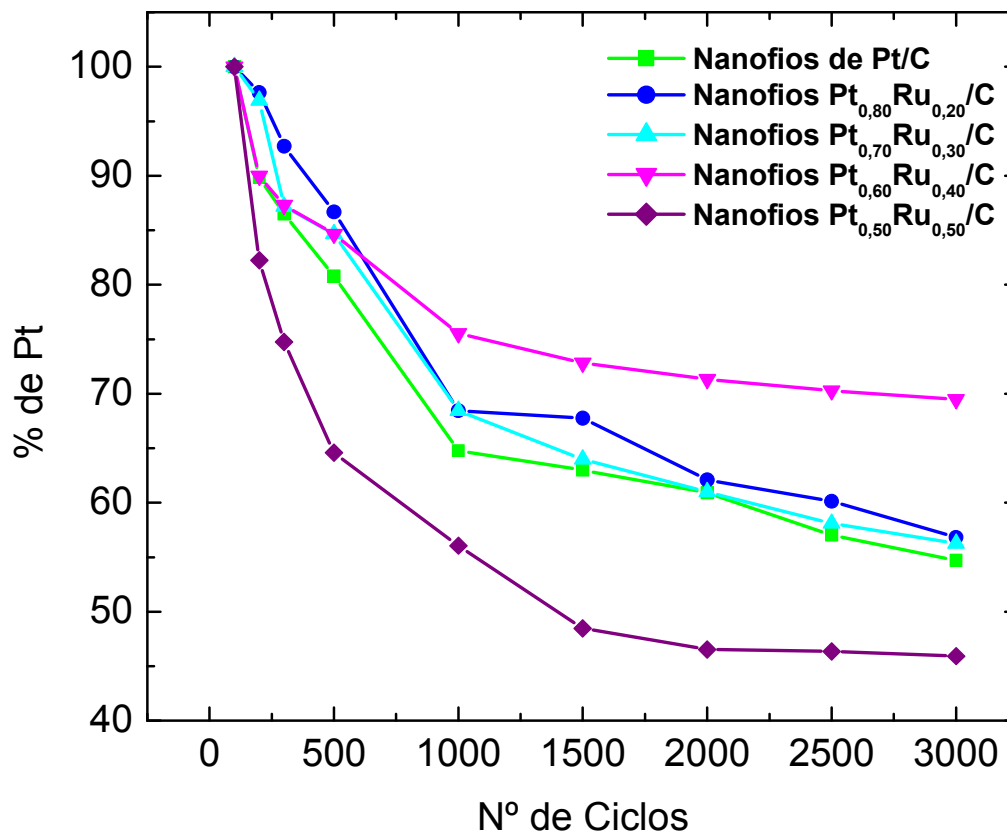


Figura 18: Comparação das estabilidades eletroquímicas para oxidação eletroquímica de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido ($\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ mol L}^{-1}$) obtidos sobre os nanofios Pt/C, Pt_{0,80}Ru_{0,20}/C, Pt_{0,70}Ru_{0,30}/C, Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C, Pt_{0,50}Ru_{0,50}/C.

5. CONCLUSÕES

Os nanofios PtRu/C sintetizados pelo método da redução química utilizando o ácido fórmico como agente redutor mostram-se eficientes para a oxidação eletroquímica de metanol.

As proporções atômicas dos metais Pt e Ru (80:20), (70:30), (60:40) e (50:50) foram fatores determinantes para o aumento da atividade catalítica dos nanofios. De acordo com as análises eletroquímicas para a oxidação de metanol, observou-se que os nanofios PtRu/C preparados neste trabalho apresentaram atividade maior do que a Pt/C e Pt-Ru/C da E-Tek. Em todos os casos, a oxidação de metanol ocorreu em valores menores do que o apresentado pela Pt comercial, confirmando que é interessante a combinação de um segundo metal para melhorar as propriedades catalíticas dos nanofios.

As análises de MET mostraram que a orientação da formação dos nanofios é em formato de estrela possibilitando uma melhor atividade frente à eletrooxidação de metanol.

Os estudos frente à eletrooxidação de metanol por cronoamperometria e curvas de polarização mostraram que os nanofios Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C foram mais ativos do que os demais nanofios e do que o catalisador comercial da E-Tek, mostrando que este catalisador apresentou um maior número possível de sítios catalíticos disponíveis para adsorção das moléculas de metanol.

Os nanofios de PtRu/C se mostraram como materiais eletrocatalíticos altamente ativos para a substituição dos nanocatalisadores comerciais de platina utilizados atualmente como ânodos em células a combustível de metanol direto.

Capítulo 6

6. PERSPECTIVAS FUTURAS.

- Estudar a eletrooxidação de ácido fórmico e formaldeído utilizando os nanofios de Pt-Ru/C preparados pelo método de redução ácido fórmico.
- Estudar a eletrooxidação de etanol utilizando os nanofios de Pt-Ru/C preparados pelo método de redução ácido fórmico.
- Testes com os nanofios contendo rutênio para a eletrooxidação de metanol em meio básico.
- Estudar a possibilidade de se produzir, pelo método de redução química do ácido fórmico, eletrocatalisadores ternários e quaternários mais eficientes na eletro-oxidação de metanol, bem como otimizar as variáveis do método para a obtenção destes.
- Modificar o segundo metal na preparação dos nanofios de Pt/C visando uma melhor atividade catalítica para a reação de oxidação de metanol e etanol.
- Estudar o mecanismo de reação de oxidação de metanol sobre os nanofios de Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C desenvolvidos neste estudo usando técnicas como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e/ou espectrometria de massas diferencial eletroquímica.
- Caracterizar os eletrocatalisadores depois dos testes de estabilidade eletroquímica.

Capítulo 7

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCAIDE, F.; CABOT, P. L.; BRILLAS, E. Fuel cells for chemicals and energy cogeneration, *Journal of Power Sources*, v. 153, p. 47-50, 2006.

ANDÚJAR J. M.; SEGURA F. Fuel cells: history and updating. A walk along two centuries, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 2309–2322, 2009.

BATISTA, E. A.; MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects of methanol oxidation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 571, p. 273-282, 2004.

BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E. R.; NART, F. C. Ethanol oxidation on carbon supported platinum-rhodium bimetallic catalysts, *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 4396-4406, 2008.

BI, Y., LU, G. Facile synthesis of platinum nanofiber/nanotube junction structures at room temperature, *Chemistry of Materials*, v. 20, p. 1224-1226, 2008.

BOCKRIS, J. O. M.; KHAN, S. U. M. Surface Electrochemistry: A molecular level approach, *Plenum Press*, New York, 1993.

BRANDALISE, M.; VERJULIO-SILVA, R.W.R.; TUSI, M.M.; CORREA, O.V.; FARIAS, L.A., LINARDI, M.; SPINACÉ, E.V.; NETO, A.O. Electro-oxidation of ethanol using PtRuBi/C electrocatalyst prepared by borohydride reduction, *Ionics (Kiel)*, v. 15 (6), p. 743-747, 2005.

CASADO-RIVERA, E.; VOLPE, D.J.; ALDEN, L.; LIND, C.; DOWNIE, C.; VÁZQUEZ-ALVAREZ, T.; ANGELO, A. C. D.; DISALVO, F.J.; ABRUÑA, H. D. Electrocatalytic activity of ordered intermetallic phases for fuel cell applications, *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, p. 4043–4049, 2004.

CHEN, J.; LIM, B.; LEE, E. P.; XIA, Y. Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications, *Nanotoday*, v. 4, p. 81-95, 2009.

CHOI, S. M.; KIM, J. H.; JUNG, J. Y.; YOON, E.Y.; KIM, W. B. Pt nanowires prepared via a polymer template method: Its promise toward high Pt-loaded electrocatalysts for methanol oxidation, *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 5804–581, 2008.

CHOI, W. C.; WOO, S. I. Bimetallic Pt–Ru nanowire network for anode material in a direct-methanol fuel cell, *Journal of Power Sources* v. 124, p. 420–425, 2003.

DAVIES, J. C.; BONDE, J.; LOGADÓTTIR, Á.; NORSKOV, J. K.; CHORKENDORFF, I. The ligand effect: CO desorption from Pt/Ru catalysts, *Fuel Cells*, v. 05, p. 429-435, 2005.

DEAN, A. J. (Ed.). Lange's Handbook of Chemistry. 13. Ed. New York: McGraw-Hill 1985. p. 4.30-4.34.

DE-LOS-SANTOS-ÁLVAREZ, N.; ALDEN, L. R.; RUS, E.; WANG, H.; DISALVO, F. J.; ABRUÑA, H. D. CO tolerance of ordered intermetallic phases, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 626, p. 14-22, 2009.

DILLON, R.; SRINIVASAN, S.; ARICÒ, A.S.; ANTONUCCI, V. International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications, *Journal of Power Sources*, v.127, p. 112-126, 2004.

EGUILUZ, K. I. B.; BANDA, G. R. S.; MIWA, D.; MACHADO, S. A. S. ; AVACA, L. A. Effect of the catalyst composition in the $Pt_x(Ru-Ir)_{1-x}/C$ system on the electro-oxidation of methanol in acid media, *Journal of Power Sources*, v.177, p. 1-8, 2008.

FERREIRA, H.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise, *Química Nova*, v. 32, p. 1860-1870, 2009.

FILHO, G. T.; KIM, H.; CHRZANOWISKI, W.; WIECKOWISKI, A.; GRZYBOWSKA, B.; KULESZA, P. Reactivity and activation parameters in methanol oxidation on platinum single crystal electrodes 'decorated' by ruthenium adlayers, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 467, p. 143-156, 1999.

FORMO, E.; PENG, Z.; LEE, E.; LU, X.; YANG, H.; XIA, Y. Direct oxidation of methanol

on Pt nanostructures supported on electrospun nanofibers of anatase, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 9970-9975, 2008.

GAN, L.; DU, H.-D.; LI, B.-H.; KANG, F.-Y. The effect of particle size on the interaction of Pt catalyst particles with a carbon black support, *New Carbon Materials*, v. 25 (1), p. 53-59, 2010.

GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N.; ROSS, P. N.; CAIRNS, E. J. Carbon monoxide electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys, *Journal of Physical Chemistry*, v. 98, p. 617-625, 1994.

GOJKOVIC, S.L.J.; VIDAKOVIC, T.R.; DUROVIC, D.R. Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst, *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 3607-3614, 2003.

GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental, *Química Nova*, v. 23, p. 262-266, 2000.

HAMNETT, A. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell, *Catalysis Today*, v. 38, p. 445-457, 1997.

HAN, S.-B.; SONG, Y.-J.; LEE, J.-M.; KIM, J.-Y.; PARK, K.-W. Platinum nanocube catalysts for methanol and ethanol electrooxidation, *Electrochemistry Communications*, v. 10, p. 1044-1047, 2008.

HOGARTH, M. P.; RALPH, R. Catalysis for low temperature fuel cells, *Platinum Metals Reviews*, v. 46, p. 146-1164, 2002.

IDRISS, B. H. Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/cerium oxide catalysts, *Platinum Metals Reviews*, v. 48, p. 105-115, 2004.

IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation, *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 3663-3674, 2002.

IWASITA, T.; HOSTER, H.; ANACKER, A. J.; LIN, W. F.; VIELSTICH, W. Methanol Oxidation on PtRu electrodes. Influence of surface structure and Pt-Ru atom distribution, *Langmuir*, v. 16 (2), p. 522-529, 2000.

JANSSEN, M. M. P.; MOOLHUYSEN, J. State and action of the tin atoms in platinum-tin catalysts for methanol fuel cells, *Journal of catalysis*, v. 46, p. 289-296, 1977.

KOENIGSMANN, C.; WONG, S. S. One-dimensional noble metal electrocatalysts: A promising structural paradigm for direct methanol fuel cells, *Energy & Environmental Science*, v. 4, p. 1161–1176, 2011.

KOPONEN, U.; KUMPULAINEN, H.; BERGELIN, M.; KESKINEN, J.; PELTONEN, T.; VALKIAINEN, M.; WASBERG, M. Characterization of Pt-based catalyst materials by voltammetric techniques, *Journal of Power Sources*, v. 118, p. 325–33, 2003.

LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC), *Journal of Power Sources*, v. 105, p. 283-296, 2002.

LEE, E. P.; PENG, Z.; CATE, D. M.; YANG, H.; CAMPBELL, C. T.; XIA, Y. Growing Pt nanowires as a densely packed array on metal gauze, *Journal of the American chemical Society*, v. 129, p. 10634-10635, 2007.

LI, B.; HIGGINS, D. C.; ZHU, S.; LI, H.; WANG, H.; MA, J.; CHEN, Z. Highly active Pt-Ru nanowire network catalysts for the methanol oxidation reaction, *Catalysis Communications*, v. 18, p. 51-54, 2012.

LI, W. S.; TIAN, L. P.; HUANG, Q. M.; LI, H.; CHEN, H. Y.; LIAN, X. P. Catalytic oxidation of methanol on molybdate-modified platinum electrode in sulfuric acid solution, *Journal of Power Sources*, v. 104, p. 281-288, 2002.

LIM, B.; YU, T.; XIA, Y. Shaping a Bright Future for Platinum-Based Alloy Electrocatalysts, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 49, p. 9810–9820, 2010.

LIMA, C.; COUTANCEAU, J.-M. L.; LAMY, C. Investigation of ternary catalysts for methanol electrooxidation, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 31 (4), p. 379-386, 2001.

LIMA, F. H. B.; PROFETI, D.; CHATENET, M.; RIELLO, D.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electro-oxidation of ethanol on Rh/Pt and Ru/Rh/Pt sub-monolayers deposited on Au/C nanoparticles, *Electrocatalysis*, v. 1, p. 72–82, 2010.

LIMA, F. H.; 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.

LIN, W. F.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. Catalysis of carbon monoxide electrooxidation at Pt, Ru and PtRu alloy. An in situ FTIR study, *Journal Physical Chemistry*, v. 103 (16), p. 3250-3257, 1999.

LIU, H.; SONG, C.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; WANG, H.; WILKINSON, D. P. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, v. 155, p. 95-110, 2006.

LIZCANO-VALBUENA, W. H.; AZEVEDO, D. C.; GONZALEZ, E. R. Supported metal nanoparticles as electrocatalysts for low-temperature fuel cell, *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 1289-1295, 2004.

LONG, J. W.; STROUD, R. M.; SWIDER-LYONS, K. E.; ROLISON, D. R. How To Make Electrocatalysts More Active for Direct Methanol Oxidation – avoid PtRu Bimetallic Alloys, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, p. 9772-9776, 2000.

LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A. Estudo do efeito de tratamentos térmicos em catalisadores de PTRU/C frente à reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO. *Química Nova*, v. 30 (5), p. 1256-1260, 2007.

MARBÁN, G.; VALDÉS-SOLÍS, T. Towards the hydrogen economy, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 1625-1637, 2007.

MARKOVIC, N. M.; GASTEIGER, H. A.; ROSS, P. N.; JIANG, X.; VILLEGAS, I.; WEAVER, M. J. Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces, *Electrochimica Acta*, v. 40 (1), p. 91-98, 1995.

MASUD, J.; ALAM, M. T.; AWALUDIN, Z.; EL-DEAB, M. S.; OKAJIMA, T.; OHSAKA, T. Electrocatalytic oxidation of methanol at tantalum oxide-modified Pt electrodes, *Journal of Power Sources*, v. 220, p. 399-404, 2012.

MAVRIKAKIS, M.; HAMMER, B.; NORSKOV, J. K. Effect of strain on the reactivity of metal surfaces, *Physical Review Letters*, v. 81, p. 2819-2822, 1998.

MINTEER, S. Alcoholic Fuels, Saint Louis University Missouri, 2006.

MORIMOTO, Y.; YEAGER, E. B. CO oxidation on smooth and high area Pt, Pt-Ru and Pt-Sn electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 441, p. 77-81, 1998.

NETO, A. O.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Oxidação eletroquímica do metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em carbono de alta área superficial, *Eclética Química*, v. 28, p. 55-62, 2003.

OH, J-G.; LU, C-H.; KIM, H. Surface modified Pt/C as a methanol tolerant oxygen reduction catalyst for direct methanol fuel cells, *Electrochemistry Communications*, v. 9, p. 2629-2632, 2007.

ORDONEZ, L. C.; ROQUERO, P.; SEBASTIAN, P.J.; RAMIREZ, J.; Carbon supported platinum-molybdenum electro-catalysts for methanol oxidation, *Catalysis Today*, v. 107-108, p. 46-52, 2005.

PARK, K. W.; CHOI, J. H.; LEE, S. A.; PAK, C.; CHANG, H.; SUNG, Y. E. PtRuRhNi nanoparticle electrocatalyst for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cell, *Journal of Catalysis*, v. 224, p. 236-242, 2004.

PARSONS, R.; VANDERNOOT, T. The oxidation of small organic molecules. A survey of recent fuel cell related research, *Journal Electroanalytical Chemistry*, v. 257, p. 9-15, 1988.

PEREZ, H.; PRADEAU, J. P.; ALBOUY, P.-A.; REREZ-OMIL, J. Synthesis and characterization of functionalized platinum nanoparticles, *Chemistry of Materials*, v. 11, p. 3460-3463, 1999.

PETRII, O. A. Pt–Ru electrocatalysts for fuel cells: a representative review, *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 12, p. 609–642, 2008.

RIBEIRO, V. A.; NETO, A. O.; SPINACÉ, E. V. PtRu/carbon hybrid materials prepared by hydrothermal carbonization as electrocatalysts for methanol electrooxidation, *Ionics*, v. 18, p. 215-222, 2012.

SALAZAR-BANDA, G. R.; EGUILUZ, K. I. B.; PUPO, M. M. S.; SUFFREDINI, H. B.; CALEGARO, M. L.; AVACA, L.A. The influence of different co-catalysts in Pt-based binary, ternary and quaternary electro-catalysts on the electro-oxidation of methanol and ethanol in acid media, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 668, p. 13–25, 2012.

SANTIAGO, E. I.; PAGANIN, V. A.; DO CARMO, M.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 575 (1), p. 53-60, 2005.

SANTOS, V.P.; TREMILIOSI-FILHO, G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) E Pt(110), *Química Nova*, v. 24 (6), p. 856-863, 2001.

SCHULTZ, T.; KREWER, U.; VIDAKOVIC, T.; PFAFFERODT, M.; CHRISTOV, M.; SUNDMACHER, K. Systematic analysis of the direct methanol fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 37 (1), p. 111-119, 2007.

SHAO, Y. Y.; YIN, G. P.; GAO, Y. Z. A novel Pt/Au/C cathode catalyst for direct methanol fuel cells with simultaneous methanol tolerance and oxygen promotion, *Journal of Power Sources*, v. 171, p. 558, 2007.

SHARMA, G., MEI, Y., LU, Y., BALLAUFF, M., IRRGANG, T., PROCH, S., KEMPE, R., Spherical polyelectrolyte brushes as carrier for platinum nanoparticles in heterogeneous hydrogenation reactions, *Journal of Catalysis*, v. 246, p. 10-14, 2002.

SHARON, C.; REN, X.; GOTTESFELD, S.; ZELENAY, P.; Direct methanol fuel cells: progress in cell performance and cathode research, *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 3741-3748, 2002.

SHLAPBACH, I.; ZUETTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications, *Nature*, v. 414, p. 353-358, 2001.

SIVAKUMAR, P.; TRICOLI, V. Pt-Ir-Ru nanoparticles prepared by vapor deposition as a very efficient anode catalyst for methanol fuel cells, *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 9, p. A167-A170, 2006.

SONG, S.; LIANG, Y.; LI, Z.; WANG, Y.; FU, R.; WU, D. Effect of pore morphology of mesoporous carbons on the electrocatalytic activity of Pt nanoparticles for fuel cell reactions, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 98, p. 132-137, 2010.

SONG, Y.; GARCIA, R. M.; DORIN, R. M.; WANG, H.; QIU, Y.; COKER, E. N.; STEEN, W. A.; MILLER, J. E.; SHELNUTT, J. A. Synthesis of Platinum Nanowire Networks Using a Soft Template, *Nano letters*, v.7, p. 3650-3655, 2007.

SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; FRANCO, E. G.; LAINARDI, M.; GONZALEZ, E. R., Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membranas trocadora de prótons, *Química Nova*, v. 27, p. 648-654, 2004a.

SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; LINARDI, M. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles, *Journal of Power Sources*, v. 129, p. 121-126, 2004b.

STARZ, K. A.; AUER, E.; LEHMANN, T.; ZUBER, R. Characteristics of platinum-based electrocatalysts for mobile PEMFC applications, *Journal of Power Sources*, v. 84 (2), p. 167-172, 1999.

STEIGERWALT, E. S.; DELUGA, G. A.; LUKEHART, C. M. Pt–Ru/Carbon Fiber Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Performance as Anode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells. A Search for Exceptional Performance, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, p.760-766, 2002.

SUNDMACHER, K.; Systematic analysis of the direct methanol fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 37, p. 111-119, 2007.

SUN, S. H.; YANG, D. Q.; ZHANG, G. X.; SACHER, E.; DODELET, J. P. Synthesis and characterization of platinum nanowire-carbon nanotube heterostructures, *Chemistry of Materials*, v. 19, p. 6376–6378, 2007.

SUN, S.; ZHANG, G.; GENG, D.; CHEN, Y.; LI, R.; CAI, M.; SUN, X. A Highly Durable Platinum Nanocatalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Multiarmed Starlike

Nanowire Single Crystal, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, p. 422-426, 2011.

TAPAN, N. A.; PRAKASH J. Determination of the Methanol Decomposition Mechanism on a Polycrystalline Platinum Electrode, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, v. 29, p. 95-103, 2005.

TIAN, J. Q.; JIANG, S. P.; LIU, Z.; LI, L. Polyelectrolyte-stabilized Pt nanoparticles as new electrocatalysts for low temperature fuel cells, *Electrochemistry Communications*, v. 9, p. 1613-1618, 2007.

TONG, Y. Y.; KIM, H. S.; BABU, P. K.; WASZCZUK, P.; WIECKOWSKI, A.; OLDFIELD, E. An NMR Investigation of CO Tolerance in a Pt/Ru Fuel Cell Catalyst, *Journal of The American Chemical Society*, v. 124, p. 468-473, 2002.

TUSI, M. M.; POLANCO, N. S. O.; BRANDALISE, M.; CORREA, O. V.; SILVA, A. C.; RIBEIRO, V. A.; NETO, A. O.; SPINACÉ, E. V. PtRu/carbon hybrid materials prepared by hydrothermal carbonization as electrocatalysts for methanol electrooxidation, v. 18, p. 215-222, 2012.

USKOKOVIC, V. Nanotechnologies: What we do not know, *Technology in Society*, v. 29 (1), p. 43-61, 2007.

XU, J. B.; ZHAO, T. S.; LI, Y. S.; YANG, W. W. Synthesis and characterization of the Au-modified Pd cathode catalyst for alkaline direct ethanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 9693-9700, 2010.

YE, F.; CHEN, S.; DONG, X.; LIN, W. Carbon nanotubes supported Pt-Ru-Ni as methanol electro-oxidation catalyst for direct methanol fuel cells, *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 16, p. 162-166, 2007.

ZHAO, G.-Y.; LI, H.-L. Electrochemical oxidation of methanol on Pt nanoparticles composited MnO₂ nanowire arrayed electrode, *Applied Surface Science*, v. 254, p. 3232-3235, 2008.

ZHOU, H.; ZHOU, W.-P.; ADZIC, R.R.; WONG, S. S. Enhanced electrocatalytic performance of one-dimensional metal nanowires and arrays generated via an ambient, surfactantless synthesis, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, p. 5460-5466, 2009.

ZHOU, W.; LI, M.; KOENIGSMANN, C.; MA, C.; WONG, S. S.; ADZIC, R. R. Morphology-dependent activity of Pt nanocatalysts for ethanol oxidation in acidic media: Nanowires versus nanoparticles, *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 9824–9830, 2011.

ZHOU, W.-P.; ADZIC, R. R.; SUTTER, E.; Size-dependent enhancement of electrocatalytic performance in relatively defect-free, processed ultrathin platinum nanowires, *Nano Letters*, v. 10, p. 2806–2811, 2010.

WANG, D.; XIN, H.L.; YU, Y.; WANG, H.; RUS, E.; MULLER, D.A.; ABRUÑA, H.D. Pt-Decorated PdCo@Pd/C Core-Shell Nanoparticles with enhanced stability and electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction, *Journal of the American Chemistry Society*, v. 132, p. 17664-17666, 2010.

WANG, H.; ALDEN, L. R.; DISALVO, F. J.; ABRUÑA H. D. Methanol Electrooxidation on PtRu Bulk Alloys and Carbon-Supported PtRu Nanoparticle Catalysts: A Quantitative DEMS Study, *Langmuir*, v. 25, p. 7725-7735, 2009.

WANG, J. J.; YIN, G. P.; ZHANG, J.; WANG, Z. B.; GAO, Y. Z. High utilization platinum deposition on catalysts for direct methanol fuel cell, *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 7042-7050, 2007a.

WANG, L.; GUO, S.; ZHAI, J.; DONG, S. Facile synthesis of platinum nanoelectrocatalyst with urchinlike morphology, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 13372-13377, 2008.

WANG, S.; JIANG, S. P.; WANG, X.; GUO, J. Enhanced electrochemical activity of Pt nanowire network electrocatalysts for methanol oxidation reaction of fuel cells, *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 1563–1569, 2011.

WANG, Z. B.; YIN, G.-P.; SHAO, Y.-Y.; YANG, B.-Q.; SHI, P.-FP.; FENG, X. Electrochemical impedance studies on carbon supported PtRuNi and PtRu anode catalysts in acid medium for direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, v. 165, p. 9–15, 2007b.

WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 60, p. 267–273, 1975.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível, *Química Nova*, 23 (4), p. 538-546, 2000.

WENDT, H.; LINARDI, M.; ARICÓ, E.M. Células a combustível de baixa potência para aplicações estacionárias, *Química Nova*, v. 25, p. 470-476, 2002.

WENDT, H.; SPINACÉ, E. V.; NETO, A. O.; LINARDI, M. Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development, *Química Nova*, v. 28 (6), p. 1066-1075, 2005.