



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho
Brasil

Profeti, L.P.R.; Profeti, D.; Olivi, P.

Atividade eletrocatalítica de eletrodos compostos por Pt, RuO₂ e SnO₂ para a eletrooxidação de
formaldeído e ácido fórmico

Eclética Química, vol. 30, núm. 1, janeiro-março, 2005, pp. 75-83

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42930110>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal

Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Atividade eletrocatalítica de eletrodos compostos por Pt, RuO₂ e SnO₂ para a eletrooxidação de formaldeído e ácido fórmico

L.P.R. Profeti, D. Profeti, P. Olivi

*Departamento de Química, FFCLRP-USP, Av. Bandeirantes, 3900
14.040-901 Ribeirão Preto – SP, Brazil*

Resumo: A atividade eletrocatalítica para a oxidação de ácido fórmico e formaldeído em eletrodos binários de Pt e SnO₂ e ternários de Pt, RuO₂ e SnO₂ em diferentes composições, foi investigada através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Os materiais foram preparados por decomposição térmica de precursores poliméricos na temperatura de 400°C. Os experimentos de voltametria cíclica mostraram que os eletrodos mistos proporcionaram uma diminuição de ~100 mV (ERH) no potencial de pico de oxidação das moléculas orgânicas em relação ao eletrodo contendo somente Pt e indicaram que a composição Pt_{0,6}Ru_{0,2}Sn_{0,2}O_y possui maior densidade de corrente de oxidação em potenciais inferiores ao potencial de pico. Os experimentos de cronoamperometria confirmam a contribuição da adição de SnO₂ e RuO₂ para o aumento da atividade catalítica em menores valores de potencial.

Palavras-chave: ácido fórmico; formaldeído; eletrooxidação; eletrodos de óxidos; platina.

Introdução

A oxidação eletroquímica de pequenas moléculas orgânicas (metanol, ácido fórmico e formaldeído) tem sido extensivamente estudada devido a possível aplicação em sistemas eletroquímicos de conversão de energia conhecidas como células a combustível [1].

O ácido fórmico apresenta características interessantes para ser utilizado como combustível nestas células pois fornece densidades de potência próximas ao metanol com a vantagem de não transpor a membrana usada como eletrólito nestes dispositivos [2]. Já o formaldeído, além de ser um possível combustível para células a combustível, ele também é utilizado como agente redutor na indústria de eletrodeposição de metais e na indústria têxtil, sendo descartado no ambiente [3, 4].

Além da importância tecnológica em se oxidar o ácido fórmico e o formaldeído, há o aspecto fundamental pois estas moléculas podem servir de modelo para a compreensão dos mecanismos de oxidação de moléculas orgânicas maiores além de

serem prováveis intermediários do processo de eletrooxidação de outras espécies.

O material mais comumente utilizado para oxidar o ácido fórmico e o formaldeído é a Pt, porém, devido a adsorção de intermediários reacionais na superfície eletródica, a mesma sofre um bloqueio perdendo progressivamente a eficiência catalítica [5]. As espécies que se adsorvem fortemente sobre a Pt são oxidadas somente em potenciais mais positivos causando uma queda de potência das células a combustível [6].

Para minimizar o efeito causado pelos “venenos” catalíticos é necessária a adição de outros metais na composição do eletrodo de Pt. Tais metais devem evitar a formação dos venenos catalíticos ou, pelo menos, oxidá-los mais facilmente. Eletrodos compostos por PtRu ou PtSn apresentam boa atividade catalítica para a reação de eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas [7-9]. Acredita-se que estes metais atuem na reação fornecendo sítios para a adsorção de espécies OH em potenciais inferiores ao potencial de adsorção de OH na Pt [10]. As espécies OH adsorvidas na superfície

eletrodica são os agentes oxidantes efetivos da reação [11].

Apesar do Ru ou Sn apresentarem boa eficiência ainda não se obteve resultados satisfatórios para possível aplicação tecnológica [12]. Portanto, é necessária a busca por novos materiais, ou o aprimoramento dos métodos de preparação dos materiais já existentes, para a obtenção de materiais capazes de minimizar o efeito da adsorção dos intermediários reacionais ou que diminuam o potencial de oxidação dos mesmos.

Os óxidos de metais apresentam características bastante interessantes para serem utilizados como catalisadores de reações de oxidação de moléculas orgânicas, pois podem adsorver grandes quantidades de espécies OH [13]. Ainda existem poucos estudos que descrevem a utilização de óxidos de metais para esta finalidade [14-21].

Assim, o objetivo deste trabalho é verificar a atividade catalítica para a eletrooxidação de ácido fórmico e formaldeído de eletrodos contendo Pt associada a RuO_2 e/ou SnO_2 , preparados por decomposição térmica de precursores poliméricos.

Parte Experimental

Os eletrodos de composição nominal $\text{Pt}_{(1-2x)}\text{Ru}_x\text{Sn}_x\text{O}_y$, sendo $x = 0; 0,33; 0,60; 0,70$ e $0,80$, e $\text{Pt}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_y$, sendo $x = 0,50; 0,60$ e $0,80$, foram preparados pelo método de decomposição térmica de precursores poliméricos. As soluções foram preparadas separadamente pela dissolução de H_2PtCl_6 , RuCl_3 ou citrato de estanho em uma solução de ácido cítrico e etilenoglicol na proporção de 1:4:16 em mol e aquecida a 90°C . As soluções dos precursores misturadas nas proporções adequadas para preparar a camada de óxido na composição nominal desejada, foram pinceladas sobre placas de Ti (10x10mm), sendo o solvente evaporado a 140°C e calcinados (400°C) por 5 minutos sob fluxo de O_2 . Este procedimento foi repetido até a obtenção da massa correspondente a uma espessura nominal de 2 mm sendo que após os eletrodos foram calcinados por 1 hora (400°C).

A avaliação da atividade eletrocatalítica dos eletrodos para a reação de eletrooxidação das moléculas orgânicas foi feita utilizando um potenciostato/galvanostato da Ecochemie modelo Autolab PGSTAT20. As técnicas eletroquímicas empregadas foram a voltametria cíclica e a

cronoamperometria. O eletrólito de suporte utilizado foi uma solução $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 (Merck). As concentrações de ácido fórmico e formaldeído (Merck) utilizadas foram de $0,1$ e $1,0\text{ mol L}^{-1}$. Como eletrodo de referência foi usado um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e como contra-eletrodo um fio de platina.

Resultados e Discussão

Os eletrodos utilizados nos experimentos a seguir foram previamente caracterizados quanto a suas propriedades químicas e físicas [22] utilizando técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia e Energia Dispersiva e Voltametria Cíclica. Estes materiais apresentaram uma microestrutura bastante compacta com algumas regiões com aspecto de “barro rachado”, característico dos eletrodos preparados pelo método convencional de decomposição térmica de precursores inorgânicos [23-26]. As porcentagens atômicas obtidas pelas análises de EDX foram próximas das composições nominais em todas as regiões, sugerindo a formação de uma camada bastante homogênea.

Os eletrodos apresentaram um comportamento ciclovoltamétrico misto com picos característicos das transições do Ru e da platina policristalina. Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos possuem regiões de adsorção e dessorção de hidrogênio, o que permitiu estimar a área superficial ativa relacionando a carga dos picos de dessorção de hidrogênio com a carga de adsorção de uma monocamada de hidrogênio em Pt policristalina (210 mC cm^{-2}). Os valores de área superficial estimada foram entre 100 e 500 cm^2 , sendo que a maior área foi obtida para a composição $\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_y$.

Outra característica interessante observada no comportamento eletroquímico destes materiais foi o aumento da corrente na região do voltamograma cíclico correspondente ao carregamento da dupla camada elétrica, ou seja, na região entre os potenciais de $0,35$ e $0,80\text{ V}$ (ERH). Este aumento na corrente capacitiva foi atribuído à presença do RuO_2 e SnO_2 . Os resultados acima estão discutidos com mais detalhes na referência 22.

Eletrooxidação de ácido fórmico

Foi investigada a atividade eletrocatalítica dos eletrodos para a oxidação do ácido fórmico pri-

meiramente por voltametria cíclica. Na Figura 1 estão mostrados somente as porções anódicas dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos em eletrólito suporte e em presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico sendo que a corrente está normalizada pela área geométrica.

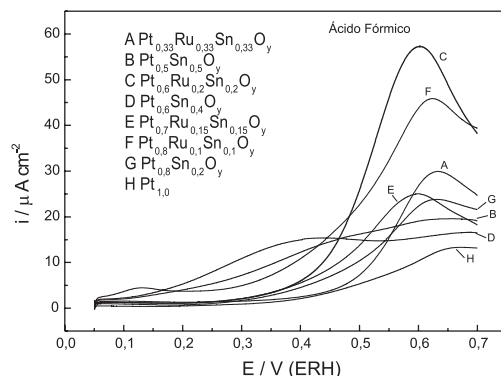


Figura 1. Varredura anódica dos voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} dos eletrodos contendo as diferentes composições dos óxidos, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido fórmico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Analisando-se os voltamogramas, observa-se a presença do pico de oxidação de ácido fórmico característico para os eletrodos de platina. Observa-se ainda que os eletrodos contendo somente Pt e mistos de Pt e SnO_2 apresentaram densidades de corrente de pico inferiores aos eletrodos ternários, sendo que o eletrodo $\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_y$ apresentou maior densidade de corrente de pico normalizada pela área geométrica. Além disso, a oxidação do ácido fórmico inicia-se em valores de potenciais acima de $0,4 \text{ V(ERH)}$ para o eletrodo contendo somente Pt enquanto que para os eletrodos mistos este processo se inicia em geral a potenciais mais baixos, podendo ser observado a potenciais abaixo de $0,2 \text{ V}$. Este comportamento confirma a contribuição da presença do RuO_2 e/ou SnO_2 para o aumento da atividade catalítica dos eletrodos.

Na Figura 2 está mostrado o comportamento da densidade de corrente de pico de oxidação do ácido fórmico em função da composição do eletrodo, tanto normalizada pela área geométrica

(Figura 2A) como pela área real, isto é, valores de corrente divididos pela área estimada pelos picos de dessorção de hidrogênio (Figura 2B). Nesta figura comprovamos que o eletrodo ternário contendo 60% de Pt em sua composição apresentou o maior valor de densidade de corrente de pico de oxidação de ácido fórmico. Já as correntes de pico normalizadas pela área real, o eletrodo de Pt 100% apresentou melhor desempenho (Figura 2B). A maior atividade dos eletrodos de Pt pura pode ser explicada pelo fato de o pico ocorrer em valores de potenciais onde o processo de adsorção de OH sobre Pt é favorecido em relação ao processo de adsorção sobre os outros metais.

A diferença observada quando se consideram os resultados obtidos dividindo-se os valores de corrente pela área geométrica ou pela área real pode ser explicada levando-se em conta que, no primeiro caso, se obtêm informações sobre a atividade global dos eletrodos, ou seja, qual o máximo de corrente que se obtém para diferentes eletrodos. Ao dividir-se os valores de corrente pela área real do eletrodo, as informações obtidas referem-se a atividade intrínseca do eletrodo, ou seja, em qual dos eletrodos a atividade por sítio de platina será maior. A atividade global é a que interessa do ponto de vista de aplicação e deve estar relacionada diretamente com a rugosidade do eletrodo. A atividade intrínseca tem seu interesse no aspecto fundamental, ou seja, em qual das situações o processo de oxidação estará ocorrendo com mais eficiência.

Outro aspecto importante a ser considerado é que correntes de pico de oxidação são obtidas em valores de potenciais mais positivos onde ocorre o início da formação de espécies OH_{ads} sobre Pt e o efeito da adição de Ru e/ou Sn é minimizado uma vez que não seria necessária a presença de um segundo metal para adsorção de espécies OH. Porém, quando consideramos as densidades de corrente de oxidação em potenciais inferiores ao potencial de pico, torna-se evidente a contribuição de um segundo metal na atividade do eletrodo. Tal fato pode ser comprovado na Figura 3 onde está mostrado o comportamento da densidade de corrente de oxidação do ácido fórmico obtida a 450 mV (ERH) , normalizada pela área geométrica (Figura 3A)

e pela área real obtida pela integração da carga dos picos de desorção de hidrogênio (Figura 3 B). Nesta figura observamos uma eficiência superior para os eletrodos mistos em relação ao

eletrodo de Pt, principalmente a composição ternária contendo 80% de Pt, confirmando a importância da adição de um outro metal em combinação com a Pt.

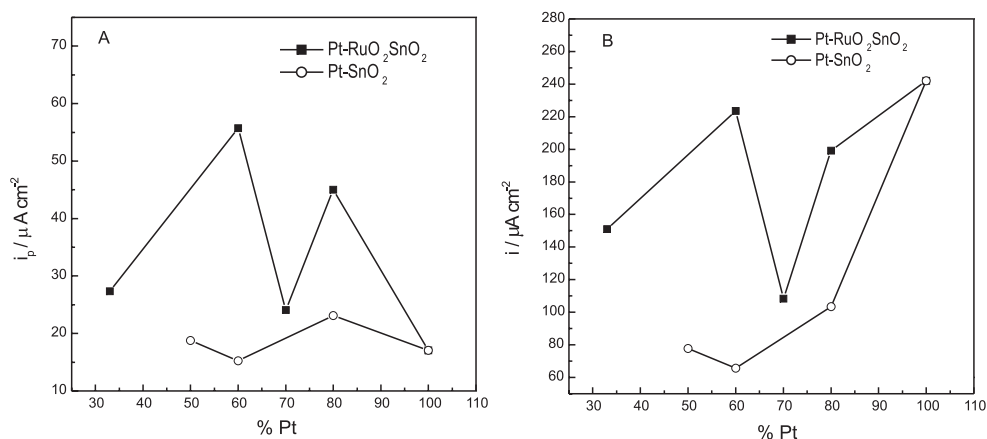


Figura 2. Gráficos de densidades de corrente de pico de oxidação de ácido fórmico normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para os eletrodos contendo Pt-RuO₂-SnO₂ e Pt-SnO₂ calcinados a 400°C.

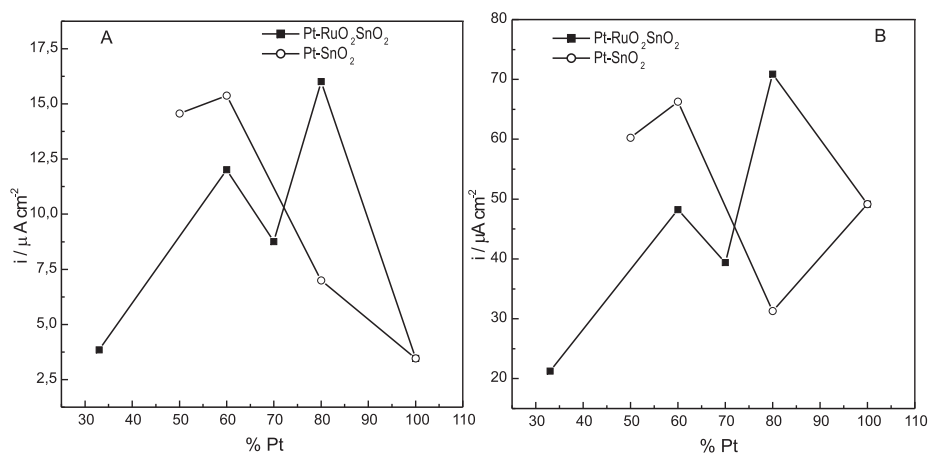


Figura 3. Gráficos de densidades de corrente de oxidação de ácido fórmico no potencial de 450 mV, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para os eletrodos de Pt-SnO₂ e Pt-RuO₂-SnO₂, calcinados a 400 °C.

Devemos salientar o comportamento das densidades de corrente de oxidação obtidas para o eletrodo ternário $\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,15}\text{Sn}_{0,15}\text{O}_y$ o qual apresentou atividade catalítica inferior às outras composições. Comportamento semelhante foi observado para o eletrodo de $\text{Pt}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_y$ em estudos anteriores de oxidação de metanol e pode ser atribuído a influência não somente da atividade global, como também da atividade intrínseca do eletrodo, isto é, a atividade por sítio de Pt [27]. Este comportamento do eletrodo ternário contendo 70% de Pt também foi comprovado pelos experimentos de cronoamperometria (Figura 4), onde este eletrodo não apresentou bom desempenho catalítico, corroborando com os resultados obtidos para os eletrodos

contendo Pt e RuO_2 [27].

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados em solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico em temperatura ambiente, aplicando-se um valor constante de potencial (400 mV) durante um período de 10 horas, tempo suficiente para monitorar o decaimento da corrente até valor aproximadamente constante. O decaimento da corrente para valores próximos de zero é atribuído ao acúmulo de espécies CO sobre a superfície eletrodica [28].

Nos experimentos de cronoamperometria a 400 mV em presença de ácido fórmico foi observada uma melhor atividade catalítica para o eletrodo $\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{O}_y$, tanto intrínseca como global.

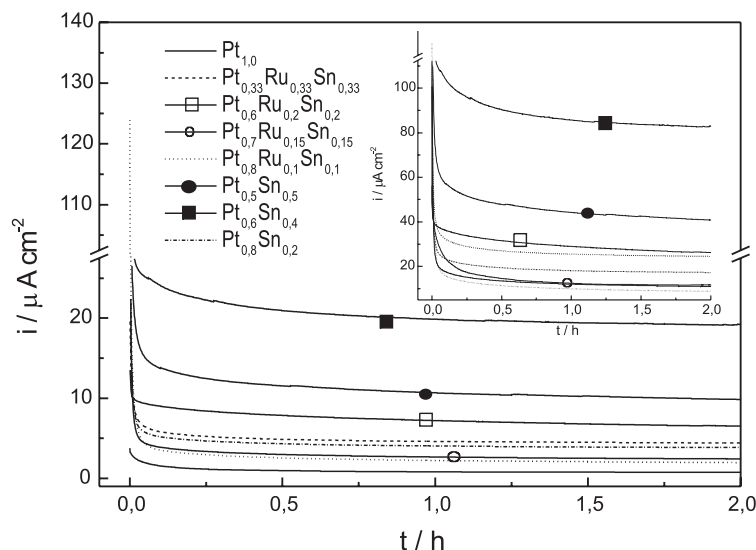


Figura 4. Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido fórmico para os eletrodos contendo Pt- RuO_2 - SnO_2 e Pt- SnO_2 , calcinados a 400°C , normalizados pela área geométrica e pela área real (inserção). Potencial constante de 400 mV .

Eletrooxidação de formaldeído

A oxidação do formaldeído foi também investigada por voltametria cíclica e cronoamperometria. Na Figura 5 estão apresentadas as varreduras anódicas dos voltamogramas cíclicos, onde se observa que em potenciais inferiores os eletrodos contendo Pt e SnO_2 possuem maio-

res densidades de correntes, porém, a maior atividade global no potencial de pico foi obtida pelo eletrodo de $\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_y$, igualmente aos resultados obtidos por voltametria cíclica para o ácido fórmico, o que pode ser melhor observado na Figura 6A. Porém, quando normalizamos a corrente pela área real determinada pelos picos de desorção de hidrogênio, o eletrodo de 100% de Pt apresentou

melhores resultados (Figura 6B). Para o potencial de 450 mV, confirmou-se a melhor atividade global e intrínseca para os eletrodos contendo Pt e SnO_2 (Figura 7) especialmente para o eletrodo $\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{O}_y$. Este resultado veio a ser confirmado

quando realizamos os experimentos de cronamperometria a 400 mV (Figura 8 A e B), onde o mesmo eletrodo apresentou o melhor desempenho, tanto para a atividade intrínseca como para a atividade global.

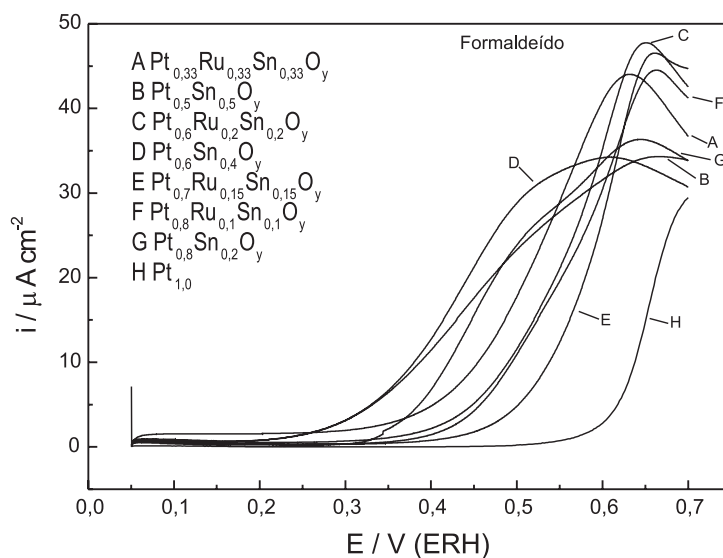


Figura 5. Varredura anódica dos voltamogramas cíclicos a 20 mVs^{-1} dos eletrodos contendo as diferentes composições dos óxidos, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + formaldeído $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

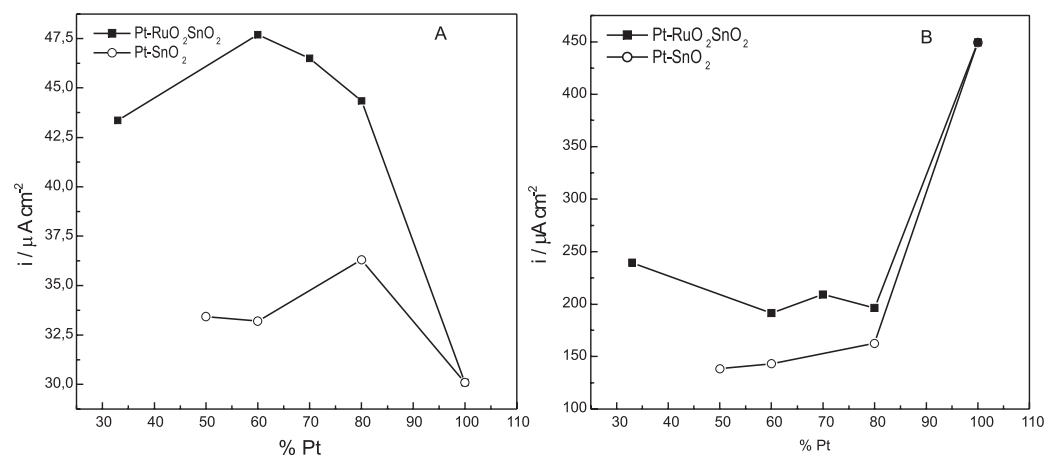


Figura 6. Gráficos de densidades de corrente de pico de oxidação de formaldeído normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para os eletrodos contendo $\text{Pt-RuO}_2\text{-SnO}_2$ e Pt-SnO_2 calcinados a 400°C .

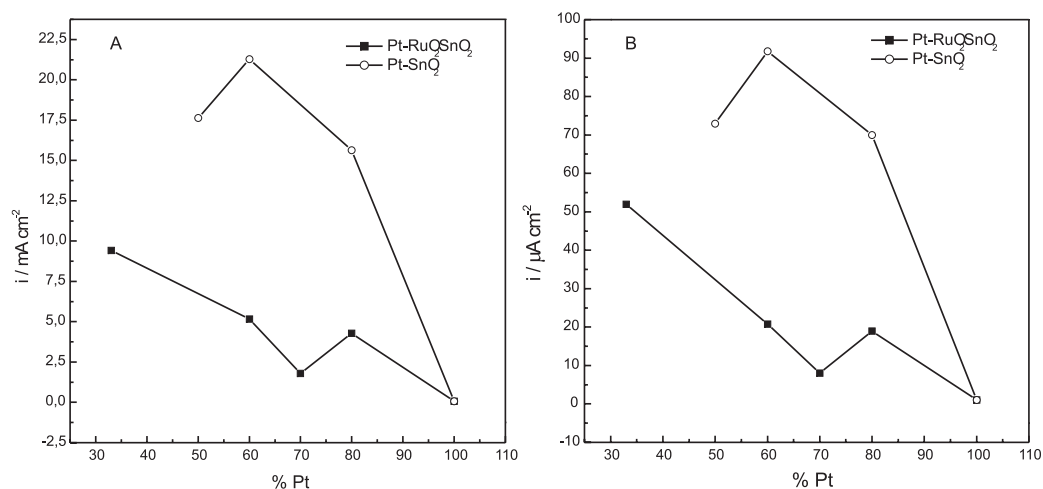


Figura 7. Gráficos de densidades de corrente de oxidação de formaldeído no potencial de 450 mV, normalizadas pela área geométrica (A) e normalizadas pela área real (B), em função da quantidade de Pt, para os eletrodos de Pt-SnO₂ e Pt-RuO₂-SnO₂, calcinados a 400 °C.

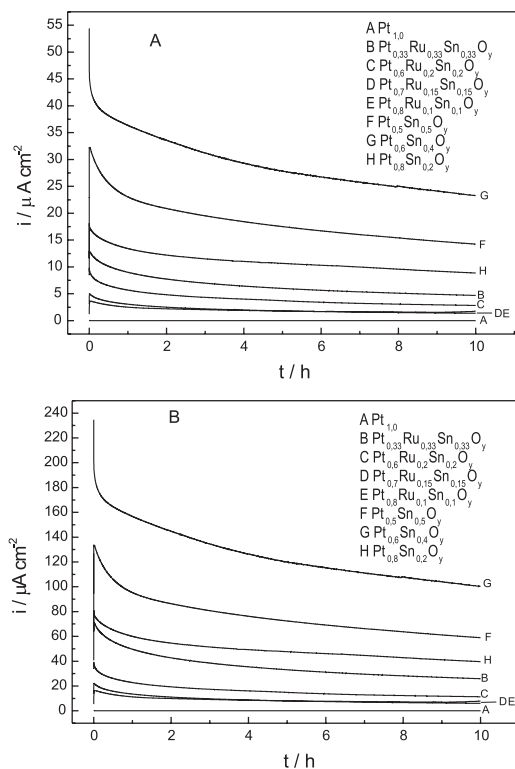


Figura 8. Cronoamperograma da oxidação de 1,0 mol L⁻¹ de formaldeído para os eletrodos contendo Pt-RuO₂-SnO₂ e Pt-SnO₂, calcinados a 400 °C, normalizados pela área geométrica (A) e pela área real (B). Potencial constante de 400 mV.

Através dos resultados acima podemos dizer que a adição do óxido de estanho aos eletrodos provocou um efeito benéfico na atividade catalítica dos eletrodos de platina e óxido de rutênio para a oxidação das moléculas orgânicas. O papel do estanho na reação de oxidação ainda não está bem elucidado, mas acredita-se que enquanto o rutênio é mais efetivo em potenciais superiores, ou melhor, fornece espécies $-OH$ para oxidar o CO em potenciais mais próximos ao pico de oxidação da molécula orgânica enquanto que o estanho promove a oxidação em potenciais mais negativos [29, 9].

A adição de óxido de estanho proporcionou um aumento considerável na área superficial dos eletrodos fazendo com que a Pt permanecesse mais dispersa nesta superfície e de forma que os sítios de rutênio e/ou estanho ficassem expostos participando efetivamente da reação. Os eletrodos com composições eletródicas contendo 60% de Pt mostraram um bom desempenho catalítico, principalmente em potenciais inferiores, o que pode ser atribuído a uma distribuição ideal dos sítios ativos sobre a superfície do eletrodo possível somente na concentração de 60% de Pt .

Concentrações superiores de Pt , como, por exemplo, 80% de Pt também apresentaram um bom desempenho catalítico, porém, em alguns experimentos, não mostraram atividade superior ao eletrodo de Pt pura. Este comportamento pode estar relacionado justamente com a dispersão das partículas na superfície do filme. Os eletrodos com maiores concentrações de Pt tendem a possuir uma morfologia mais compacta, não expondo totalmente os sítios ativos para a adsorção do $-OH$ em potenciais inferiores, sendo o efeito dos outros metais menos efetivo.

Conclusões

Neste trabalho foram preparados eletrodos contendo diferentes quantidades de Pt , RuO_2 e SnO_2 pelo método de decomposição térmica de precursores poliméricos e foram verificadas as atividades catalíticas para as reações de oxidação de ácido fórmico e formaldeído.

O efeito da adição de óxido de estanho ao óxido de rutênio e a platina na oxidação das moléculas orgânicas pode ser observado claramente nos experimentos de voltametria cíclica, em valores de potenciais de oxidação mais negativos, onde maiores valores de densidades de corrente (normalizadas pela área real) foram observados. Já em potenciais mais positivos (potencial de pico), o efeito do óxido de estanho não é tão evidente, uma vez que nestes potenciais a superfície da platina se encontra recoberta por espécies $-OH$ que participam da reação de oxidação.

Através dos experimentos de cronoamperometria podemos comprovar que a adição de estanho melhorou consideravelmente o desempenho catalítico dos eletrodos, uma vez que em todos os experimentos observou-se a atividade superior dos eletrodos ternários ou dos eletrodos binários de $Pt-SnO_2$. Estudos posteriores deverão ser realizados com o objetivo de investigar a melhor composição e melhores condições de preparação.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e à FAPESP o auxílio recebido.

Recebido em: 26/11/2004

Aceito em: 04/01/2005

L.P.R. Profeti, D. Profeti, P. Olivi. Electrocatalytical activity of Pt , SnO_2 and RuO_2 mixed electrodes for the electrooxidation of formic acid and formaldehyde

Abstract: The electrocatalytical activity of binary electrodes of Pt and SnO_2 and ternary electrodes of Pt and SnO_2 and RuO_2 for the electrooxidation of formic acid and formaldehyde was investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry techniques. The electrode materials were prepared by the thermal decomposition of polymeric precursors at 400 °C. The cyclic voltammetry results showed that the methanol electrooxidation process presents peak potentials for those electrodes approximately 100 mV lower than the values obtained for metallic platinum electrodes. The $Pt_{0.6}Ru_{0.2}Sn_{0.2}O_y$ electrodes presented the highest

current density values for potentials lower than the peak potential values. The chronoamperometric experiments also showed that the addition of SnO_2 and RuO_2 contributed for the enhancement of the electrode activity in low potential values. The preparation method was found to be useful to obtain high active materials.

Keywords: formic acid; formaldehyde; electrooxidation; oxide electrodes; platinum.

Referências

- [1] K. Scott, W. M. Taama, P. Argyropoulos, J. Power Sources 79 (1999) 43.
- [2] C. Rice, S. Ha, R. I. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski, T. Barnard, J. Power Sources 111 (2002) 83.
- [3] E. J. M. O'Sullivan e J. R. White. J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 2576.
- [4] M. Beltowska-Brzezinska, J. Heitbaum, W. Vielstich, Electrochim. Acta 30 (1985) 1465.
- [5] S. Wilhelm, T. Iwasita, W. Vielstich, J. Electroanal. Chem. 238 (1987) 383.
- [6] T. Iwasita, F. C. Nart, J. Electroanal. Chem. 317 (1991) 291.
- [7] H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, E. J. Cairns, Electrochim. Acta 39 (1994) 1825.
- [8] L. Dubau, F. Hahn, C. Coutanceau, J.-M. Léger, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. (2003) 1.
- [9] Y. Morimoto, E. B. Yeager, J. Electroanal. Chem. 444 (1998) 95.
- [10] A. Aramata, M. Masuda, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 1949.
- [11] T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker, W. F. Lin, W. Vielstich, Langmuir 16 (2000) 522.
- [12] B. D. McNicol, J. Electroanal. Chem. 118 (1981) 71.
- [13] L.D. Burke, O. J. Murphy, J. Electroanal. Chem. 101 (1979) 351.
- [14] P. C. Biswas, T. Ohmori, M. Enyo, J. Electroanal. Chem. 305 (1991) 205.
- [15] T. Ohmori, Y. Nodasaka, M. Enyo, J. Electroanal. Chem. 281 (1990) 331.
- [16] A. Katayama, J. Phys. Chem. 84 (1980) 376.
- [17] E. J. M. O'Sullivan, J. R. White, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 2576.
- [18] A. Aramata, I. Toyoshima, M. Enyo, Electrochim. Acta 37 (1992) 1317.
- [19] D. R. Rolison, P. L. Hagans, K. E. Swider, J. W. Long, Langmuir 15 (1999) 774.
- [20] G. Fóti, D. Gandini, C. Comninellis, Electrochem. Sol. State Letters 2 (1999) 228.
- [21] Z. Jusys, T.J. Schmidt, L. Dubau, K. Lasch, L. Jorissen, J. Garche, R. J. Behm, J. Power Sour. 105 (2002) 297.
- [22] M. Barroso, L. P. R. Profeti, P. Olivi, "Electrocatalytic activity of $\text{Pt}_{(1-x)}\text{M}_x\text{O}_y$ (M=Sn, Mo, W and Os) electrodes for methanol oxidation.", em preparação.
- [23] T. A. F. Lassali, J. F. C. Boodts e S. Trasatti, Electrochim. Acta 39 (1994) 1545.
- [24] T. A. F. Lassali, J. F. C. Boodts, S. C. De Castro, R. Landers, S. Trasatti, Electrochim. Acta 39 (1994) 95.
- [25] T. A. F. Lassali, S. C. De Castro, J. F. C. Boodts, Electrochim. Acta 43 (1998) 2515.
- [26] L. A. Da Silva, V. A. Alves, S. Trasatti, J. F. C. Boodts, J. Electroanal. Chem. 427 (1997) 97.
- [27] L. P. R. Profeti, P. Olivi, "Electrocatalytic activity of the $\text{Pt}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_y$ for methanol oxidation", em preparação.
- [28] A. Lima, C. Coutanceau, J.-M. Léger, C. Lamy, J. Appl. Electrochem. 31 (2001) 379.
- [29] Y. Morimoto, E. B. Yeager, J. Electroanal. Chem., 441 (1998) 77.