

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Beatriz de Souza Antoniassi

**ESTUDO DA ELETROCATÁLISE DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE ÁCIDO
FÓRMICO E METANOL SOBRE FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS
Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn)**

Bauru

2006

Beatriz de Souza Antoniassi

**ESTUDO DA ELETROCATÁLISE DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE ÁCIDO
FÓRMICO E METANOL SOBRE FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS**

Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn)

Dissertação apresentada a
Universidade Estadual Paulista –
Curso de Mestrado, como
requisito à obtenção do título de
Mestre em Ciência e Tecnologia
de Materiais, sob a orientação do
Prof. Dr. Antonio Carlos Dias
Ângelo.

Bauru

2006

ANTONIASSI, Beatriz de Souza.

Estudo da eletrocatalise das reações de oxidação de ácido fórmico e metanol sobre fases intermetálicas ordenadas Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn)./Beatriz de Souza Antoniassi. -- Bauru: Universidade Estadual Paulista, 2006.

142 f.

Dissertação – Universidade Estadual Paulista.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo.

1. Intermetálicos. 2. Eletrocatalise. 3. Platina. 4. Ácido Fórmico. 5. Metanol. 6. Oxidação.

I – Estudo da eletrocatalise das reações de oxidação de ácido fórmico e metanol sobre fases intermetálicas ordenadas Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn).

II – Universidade Estadual Paulista.

**Aos meus pais, Luis e Iole, a quem
devo tudo.**

**Ao meu esposo Flávio Tonello
Tavares pelo amor, compreensão e paciência nos
momentos difíceis, e ao meu filho Luis Pedro
Antoniassi Tavares que é a fonte da minha
motivação.**

AGRADECIMENTOS

Ao professor Antonio Carlos Dias Ângelo pela orientação, apoio e colaboração ao longo do desenvolvimento deste trabalho e não podendo deixar de mencionar a grande amizade consolidada.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas-SP), pelas medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS).

A Gessie Brisard e Patrick Dubé do Laboratoire d' electrochimie interfaciale et appliquée, Département de Chimie, Université de Sherbrooke, pelas medidas de Espectrometria de Massa Eletroquímica Diferencial (DEMS).

Aos amigos do laboratório Andréia, Leandro, Letícia, Tatiane e, em especial Anderson e Sidney que foram companheiros de inúmeras discussões.

A Claudete, Pedro, Cláudia, Fábio, Luis Felipe, Fernando, Tereza e Solange por cuidarem da minha família, nos momentos em que mais precisei.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Bauru, 19 de Abril de 2006.

ANTONIIASSI, B. S. **Estudo da Eletrocatalise das Reações de Oxidação de Ácido Fórmico e Metanol sobre Fases Intermetálicas Ordenadas Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn).** 2006. 142f. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2006.

RESUMO

O grande desafio a ser vencido para a utilização de células a combustível de oxidação direta de álcoois (DAFC) refere-se ao desenvolvimento de eletrocatalisadores que favoreçam a oxidação direta do combustível a CO_2 e que sejam menos susceptíveis ao envenenamento por intermediários/produtos de reação. Fases intermetálicas ordenadas de Pt têm sido propostas como materiais eletrocatalisadores para estas reações pelo fato de poderem aliar a excelente capacidade de adsorção do orgânico pelos sítios de platina e minimizarem a ação de bloqueadores superficiais. Não menos importante, essa classe de materiais apresenta uma estabilidade físico-química acentuadamente superior a materiais obtidos por deposição de íons metálicos e, desta forma, é mais apropriada para ser empregada diretamente em sistemas reais. Baseado em estudos anteriores a respeito dos materiais obtidos por deposição de íons metálicos sobre a superfície de platina e também estudos preliminares de oxidação de orgânicos em fases intermetálicas ordenadas de PtBi, este trabalho apresenta os resultados obtidos através do estudo da eletrocatalise das reações de oxidação do ácido fórmico e do metanol sobre as fases intermetálicas PtMn, PtMo, PtPb, PtSb e PtSn, em meio ácido. Através dos resultados obtidos utilizando-se a técnica de voltametria cíclica, para a oxidação do ácido fórmico e do metanol, é possível concluir que todos os intermetálicos apresentaram um deslocamento do potencial de início de oxidação

para valores menos positivos, em relação à platina, indicando assim uma menor energia necessária para que o processo de oxidação ocorra sobre essas superfícies. Com a técnica de Eletrodo de Disco Rotatório (RDE), verificou-se que há um aumento da densidade de corrente cinética, em relação a Pt, para os intermetálicos PtMn e PtPb, na oxidação do ácido fórmico e para PtPb e PtSb, na oxidação do metanol, atestando assim a melhor atividade destes materiais. O estudo no estado estacionário, realizado através da cronoamperometria, permite concluir que, para a oxidação do ácido fórmico, todos os intermetálicos apresentaram um bom desempenho, no entanto, para a oxidação do metanol, PtMn e PtMo não apresentaram um desempenho satisfatório quando aplicado em sistema estacionário. A técnica de Espectrometria de Massa Eletroquímica Diferencial (DEMS) realizada para a oxidação do ácido fórmico permitiu sugerir que sobre os intermetálicos PtMo e PtSb o processo de oxidação ocorre diretamente a CO_2 e que sobre PtMn e PtSn a oxidação ocorre através do intermediário CO que é posteriormente oxidado a CO_2 . E os resultados de DEMS para a oxidação do metanol constatarem que os intermetálicos PtMo e PtSn, apresentaram um processo de oxidação ocorrendo diretamente a CO_2 , PtMn apresentou um processo de oxidação do metanol via mecanismo de duplo-caminho e o intermetálico PtSb mostrou um processo de oxidação via ácido fórmico. Os parâmetros cinéticos e as informações mecanísticas obtidas foram interpretados com vistas a estabelecer uma relação mais clara entre as características da superfície e a atividade nas respectivas reações.

Palavras-chave: Intermetálicos, eletrocatalise, platina, ácido fórmico, metanol, oxidação.

Bauru, April 19, 2006.

ANTONIIASSI, B. S. **Study of Electrocatalysis of the Reactions of Oxidation of Formic Acid and Methanol on Ordered Intermetallic Phases Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn).** 2006. 142f. Dissertation (Program of Masters Degree in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2006.

ABSTRACT

The great challenge to be won for the use of direct oxidation of alcohols fuel cells (DAFC) refers to the electrocatalytic development that favor the direct oxidation of the fuel CO_2 and that are less susceptible to the poisoning by intermediates/products of reaction. Ordered intermetallic phases of Pt have been proposed as electrocatalytic materials for these reactions for the fact of they could ally the excellent capacity of adsorption of the organic for the platinum sites and they minimize the action of blocking superficial. No less important, that class of materials presents a physicochemical stability strongly to materials obtained by deposition of metallic ions and, this way, it is more appropriate to be used directly in real systems. Based on previous studies regarding the materials obtained by deposition of metallic ions on the platinum surface and also preliminary studies of oxidation of organic in ordered intermetallic phases of PtBi, this work presents the results obtained through the study of the electrocatalysis of the reactions of oxidation of the formic acid and of the methanol on the intermetallic phases PtMn, PtMo, PtPb, PtSb and PtSn, in acid middle. Through the obtained results being used the cyclic voltammetry technique, for the oxidation of the formic acid and of the methanol, it is possible to end that all of the intermetallic presented a displacement of the potential at the beginning of oxidation for less positive values, in relation to the platinum, indicating like this a smaller necessary energy so that the oxidation process happens on those surfaces. With a Rotating Disc Electrode technique (RDE), it was verified that there is an

increase of the kinetic current density, in relation to Pt, for the intermetallic PtMn and PtPb, in the oxidation of the formic acid and for PtPb and PtSb, in the oxidation of the methanol, attesting like this the best activity of these materials. The study in the stationary state, using chronoamperometric, it allows to end that, for the oxidation of the formic acid, all of the intermetallic presented a good acting, however, for the oxidation of the methanol, PtMn and PtMo they didn't present an acting satisfactory when applied in stationary system. The Differential Electrochemical Mass Spectroscopy technique (DEMS) accomplished for the oxidation of the formic acid allowed to suggest that on the intermetallic PtMo and PtSb the oxidation process occurs directly for CO_2 and that on PtMn and PtSn the oxidation occurs through the CO that is rusted CO_2 later. And the results of DEMS for the oxidation of the methanol verified that the intermetallic PtMo and PtSn, presented an oxidation process happening CO_2 directly, PtMn presented a process of oxidation of the methanol through dual-path mechanism and the intermetallic PtSb showed an oxidation process through formic acid. The kinetic parameters and the mechanistic information obtained were interpreted with views to establish a clearer relationship between the characteristics of the surface and the activity in the respective reactions.

Keywords: Intermetallic, electrocatalysis, platinum, formic acid, methanol, oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de Fases para Pt-Sb e Pt-Sn (Massalski, 1990). _____	17
Figura 2: Difractogramas dos intermetálicos (A) PtMn; (B) PtPb; (C) PtSb e (D) PtSn, obtidos a partir do método do pó (Cu, $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$). Registro da média de três varreduras sucessivas. _____	36
Figura 3: Cristais da (A) Pt e dos intermetálicos (B) PtMn; (C) PtPb; (D) PtSb e (E) PtSn (White et al., 2002). _____	38
Figura 4: Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, segundo: (A) detecção de elétrons retroespalhados e (B) elétrons secundários do intermetálico PtMn. _____	41
Figura 5: Micrografia obtida para o intermetálico PtSb ampliada em 2000x, usando o detector de elétrons retroespalhados. Nesta figura a linha amarela mede, aproximadamente, $95,63 \mu\text{m}$, sobre a qual foi realizada a análise apresentada no inserto. O inserto apresenta, em seqüência, os dados obtidos de topografia, quantidade de Pt e quantidade de Sb. _____	44
Figura 6: Espectro de XPS obtido para a superfície de Platina pura utilizada na obtenção dos intermetálicos. _____	46
Figura 7: Espectros de XPS, para os picos $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ da Pt, para os intermetálicos: (A) PtMn; (B) PtPb; (C) PtSb e (D) PtSn. _____	48
Figura 8: Representação da montagem dos eletrodos de Pt e Pt-M. _____	50
Figura 9: Voltamogramas cíclicos da (A) Pt e dos intermetálicos (B) PtMn; (C) PtMo; (D) PtPb; (E) PtSb e (F) PtSn, em H_2SO_4 0,15 mol/L a temperatura ambiente ($v = 50 \text{ mV/s}$). _____	52
Figura 10: Curvas obtidas através dos ensaios de absorção atômica para (A) Mn, (B) Sb e (C) Sn. _____	57
Figura 11: Equipamento utilizado na realização dos experimentos de DEMS. _____	67
Figura 12: Voltamogramas cíclico obtidos para (A) Pt, (B) PtMn, (C) PtMo, (D) PtPb, (E) PtSb e (F) PtSn em solução 0,15 mol/L de ácido sulfúrico + 0,15 mol/L de ácido fórmico (velocidade de varredura de 10 mV/s). _____	69
Figura 13: Voltamogramas cíclicos obtidos para (A) PtMn e (B) PtSb na solução de H_2SO_4 0,15 mol/L + HCOOH 0,15 mol/L. Temperatura ambiente ($v = 10 \text{ mV/s}$). _____	73
Figura 14: Voltamogramas cíclicos obtidos para (A) Pt, (B) PtMo, (C) PtPb e (D) PtSn na solução de H_2SO_4 0,15 mol/L + HCOOH 0,15 mol/L. Temperatura ambiente ($v = 10 \text{ mV/s}$). _____	75

Figura 15: Dependência do potencial de início da oxidação (medido a 10 μ A) em relação à concentração de ácido fórmico para (A) Pt, (B) PtMn, (C) PtPb, (D) PtSb e (E) PtSn. _____ 77

Figura 16: Influência da concentração de ácido fórmico na densidade de corrente de pico para (A) Pt, (B) PtMn, (C) PtPb, (D) PtSb e (E) PtSn. _____ 79

Figura 17: Influência da velocidade de varredura na densidade de corrente de pico para 0,15 mol/L de ácido fórmico + 0,15 mol/L de ácido sulfúrico para (A) Pt, (B) PtMn, (C) PtPb, (D) PtSb e (E) PtSn. _____ 81

Figura 18: Gráficos de Koutecky – Levich para a oxidação do ácido fórmico sobre (A) Pt, (B) PtMn, (C) PtMo, (D) PtPb, (E) PtSb e (F) PtSn. _____ 84

Figura 19: Cronoamperograma da oxidação de 0,15 mol/L de ácido sulfúrico + 0,15 mol/L de ácido fórmico para (A) Pt e os intermetálicos (B) PtMn, (C) PtMo, (D) PtPb, (E) PtSb e (F) PtSn. Velocidade de 20 mV/s, temperatura ambiente. ____ 89

Figura 20: Comparação entre as curvas obtidas através da varredura anódica da voltametria cíclica (vermelho) com as curvas corrente-potencial construídas a partir dos resultados de cronoamperometria (preto) para a (A) Pt e os intermetálicos (B) PtMn, (C) PtMo, (D) PtPb, (E) PtSb e (F) PtSn na presença de 0,15 mol/L de H_2SO_4 + 0,15 mol/L de ácido fórmico. _____ 91

Figura 21: (a) Registro simultâneo da voltametria cíclica (VC), (b) espectrometria de massa CV (MSCV) para $m/z = 44$ durante a oxidação do ácido fórmico sobre a superfície de (A) Platina pura e nos intermetálicos (B) PtMo e (C) PtSb em solução de 0,15 mol/L de HCOOH + 0,15 mol/L de H_2SO_4 . Velocidade de 2 mV/s. Fluxo do eletrólito de 3,6 μ L/s. _____ 94

Figura 22: (a) Registro simultâneo da voltametria cíclica (VC), (b) espectrometria de massa CV (MSCV) para $m/z = 28$ e (c) espectrometria de massa CV (MSCV) para $m/z = 44$ durante a oxidação do ácido fórmico sobre os intermetálicos (A) PtMn e (B) PtSn em solução de 0,15 mol/L de HCOOH + 0,15 mol/L de H_2SO_4 . Velocidade de 2 mV/s. Fluxo do eletrólito de 3,6 μ L/s. _____ 96

Figura 23: Voltamogramas cíclicos obtidos na solução H_2SO_4 0,15 mol/L + H_3COH 0,15 mol/L sobre a (A) Pt e os intermetálicos; (B) PtMn; (C) PtMo; (D) PtPb, (E) PtSb e (F) PtSn a temperatura ambiente ($v = 10$ mV/s). _____ 101

Figura 24: Dependência do potencial de início da oxidação (medido a 10 μ A) em relação a concentração de metanol para (A) Pt, (B) PtMn, (C) PtPb, (D) PtSb e (E) PtSn. _____ 104

Figura 25: Influência da concentração de metanol na densidade de corrente de pico para (A) Pt, (B) PtMn, (C) PtPb, (D) PtSb e (E) PtSn. _____ 106

Figura 26: Influência da velocidade de varredura na densidade de corrente de pico para 0,15 mol/L de metanol + 0,15 mol/L de ácido sulfúrico, na superfície de (A) Pt e nos intermetálicos (B) PtMn, (C) PtPb, (D) PtSb e (E) PtSn. _____ 108

Figura 27: Gráficos de Koutecky – Levich para a oxidação do metanol sobre (A) Pt, (B) PtMn, (C) PtMo, (D) PtPb, (E) PtSb e (F) PtSn. _____ 112

Figura 28: Cronoamperograma da oxidação de 0,15 mol/L de metanol + 0,15 mol/L de ácido sulfúrico sobre (A) Pt e nos intermetálicos (B) PtMn, (C) PtMo, (D) PtPb, (E) PtSb e (F) PtSn. Velocidade de 20 mV/s, temperatura ambiente. _____ 116

Figura 29: Comparação entre as curvas obtidas através da varredura anódica da voltametria cíclica (vermelho) com as curvas corrente-potencial construídas a partir dos resultados de cronoamperometria (preto) para a (A) Pt e os intermetálicos (B) PtMn, (C) PtMo, (D) PtPb, (E) PtSb e (F) PtSn em solução de 0,15 mol/L de H₂SO₄ + 0,15 mol/L de metanol. _____ 118

Figura 30: (a) Registro simultâneo da voltametria cíclica (VC), (b) espectrometria de massa CV (MSCV) para $m/z = 44$ durante a oxidação do metanol sobre a superfície de (A) Pt e nos intermetálicos (B) PtMo e (C) PtSn em solução de 0,15 mol/L CH₃OH + 0,15 mol/L H₂SO₄. Velocidade de varredura de 2 mV/s, fluxo do eletrólito de 3,6 µL/s. _____ 122

Figura 31: (a) Registro simultâneo da voltametria cíclica (VC), (b) espectrometria de massa CV (MSCV) para $m/z = 28$, (c) MSCV para $m/z = 44$ e (d) MSCV para $m/z = 60$ durante a oxidação do metanol sobre o intermetálico PtMn em solução de 0,15 mol/L CH₃OH + 0,15 mol/L H₂SO₄. Velocidade de varredura de 2 mV/s, fluxo do eletrólito de 3,6 µL/s. _____ 124

Figura 32: (a) Registro simultâneo da voltametria cíclica (VC), (b) espectrometria de massa CV (MSCV) para $m/z = 44$ e (c) MSCV para $m/z = 60$ sobre o intermetálico PtSb em solução de 0,15 mol/L CH₃OH + 0,15 mol/L H₂SO₄. Velocidade de varredura de 2 mV/s, fluxo do eletrólito de 3,6 µL/s. _____ 126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros cristalográficos obtidos a partir da comparação dos difratogramas dos intermetálicos e dos dados da literatura. _____	37
Tabela 2: Distâncias interatômicas nos intermetálicos. _____	39
Tabela 3: Composição atômica obtida a partir da análise de EDX dos intermetálicos. _____	42
Tabela 4: Potenciais de oxidação e densidades de corrente para os materiais intermetálicos investigados em solução de H_2SO_4 0,15 mol/L. _____	55
Tabela 5: Resultados das análises de Absorção Atômica. _____	58
Tabela 6: Parâmetros eletroquímicos obtidos para a oxidação do ácido fórmico (varredura anódica) sobre as superfícies de Pt e Pt-M em meio ácido. _____	71
Tabela 7: Parâmetros cinéticos obtidos para a oxidação do ácido fórmico na Pt e nos intermetálicos Pt-M em ácido sulfúrico 0,15 mol/L, à temperatura ambiente. _____	85
Tabela 8: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da cronoamperometria para a oxidação do ácido fórmico 0,15 mol/L na Pt e nos intermetálicos Pt-M em ácido sulfúrico 0,15 mol/L, à temperatura ambiente. _____	92
Tabela 9: Cargas obtidas a partir dos ensaios de DEMS para a oxidação do ácido fórmico sobre os intermetálicos (varredura anódica). _____	97
Tabela 10: Parâmetros eletroquímicos obtidos para a oxidação do metanol (varredura anódica do vigésimo ciclo) sobre a superfície de Pt e nos intermetálicos Pt-M em ácido sulfúrico. _____	102
Tabela 11: Parâmetros cinéticos obtidos para a oxidação do metanol na Pt e nos intermetálicos Pt-M em ácido sulfúrico 0,15 mol/L, à temperatura ambiente. _____	114
Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da cronoamperometria para a oxidação do metanol 0,15 mol/L na Pt e nos intermetálicos Pt-M em ácido sulfúrico 0,15 mol/L, à temperatura ambiente. _____	119
Tabela 13: Cargas obtidas a partir dos ensaios de DEMS para a oxidação do metanol sobre os intermetálicos (varredura anódica), representados nas Figuras 30, 31 e 32. _____	127

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Ácido Fórmico	20
2.2	Metanol	25
2.3	Intermetálicos	29
3	OBJETIVO	32
4	EXPERIMENTAL	33
4.1	Obtenção das Fases Intermetálicas Ordenadas	33
4.2	Caracterização das Fases Intermetálicas Ordenadas	35
4.3	Preparação dos Eletrodos de Pt-M	50
4.4	Caracterização Eletroquímica	51
4.5	Cálculo da Área Ativa	59
4.5	Técnicas Eletroquímicas	62
4.5.1	Voltametria Cíclica	62
4.5.2	Eletrodo de Disco Rotatório	63
4.5.3	Cronoamperometria	65
4.5.4	Espectrometria de Massa Eletroquímica Diferencial	66
5	RESULTADOS e DISCUSSÃO	68
5.1	Ácido Fórmico	68
5.1.1	Voltametria Cíclica	68
5.1.2	Eletrodo de Disco Rotatório	83
5.1.3	Cronoamperometria	88
5.1.4	Espectrometria de Massa Eletroquímica Diferencial	93
5.2	Metanol	100
5.2.1	Voltametria Cíclica	100
5.2.2	Eletrodo de Disco Rotatório	111
5.2.3	Cronoamperometria	115
5.2.4	Espectrometria de Massa Eletroquímica Diferencial	121
6	CONCLUSÕES	131
7	REFERÊNCIAS	134

1 INTRODUÇÃO

O nosso país, atualmente, possui um sistema de produção de energia elétrica quase que exclusivamente baseado na energia hidroelétrica. As células a combustível poderiam trazer efetivos benefícios sociais, estratégicos, ambientais e econômicos se utilizadas como alternativa à energia hidroelétrica. Neste contexto, devido ao forte desenvolvimento tecnológico experimentado nas últimas décadas, referente à utilização de álcool, produzido através da cana-de-açúcar e outros derivados da biomassa como combustíveis, seria uma consequência lógica a proposta de uso desses compostos diretamente como combustíveis em Células Combustíveis de Oxidação Direta de Álcoois (DAFC's).

As células que utilizam diretamente álcoois como combustíveis configuram-se, atualmente, como um desafio para a maior parte dos pesquisadores e companhias energéticas mundiais. Tais sistemas eletroquímicos fazem a conversão direta da energia química proveniente da reação entre o combustível (álcool) e o comburente (oxigênio puro ou do ar) em eletricidade, com a geração de quantidades mínimas de poluentes.

Células combustíveis são geralmente classificadas pelo eletrólito empregado na célula. Uma exceção para esta classificação é a Célula Combustível de Oxidação Direta de Metanol (DMFC) que é uma célula combustível em que o metanol é alimentado diretamente ao ânodo.

O metanol é uma opção atrativa de combustível porque pode ser produzido do gás natural ou de fontes renováveis da biomassa. Tem a vantagem de produzir energia com alta densidade específica (uma vez que é líquido em condições de operação) e se supõe que a infra-estrutura existente para os combustíveis atuais

pode ser adaptada ao metanol. A DMFC pode ser operada com as misturas líquidas ou gasosas de metanol/água (Carrette et al., 2001).

No presente momento, a DMFC consiste no sistema de combustão direta de álcoois mais desenvolvidos tecnologicamente/cientificamente. Uma das grandes vantagens, já apresentada, desse sistema é que o combustível pode ser obtido através da biomassa (fonte renovável de energia) e a eficiência de conversão apresenta-se maior do que outros sistemas similares. No entanto, a utilização prática da DMFC ainda está limitada pelo desenvolvimento de eletrocatalisadores mais eficientes (visto que o eletrocatalisador que apresenta melhor desempenho, platina, é fácil e irreversivelmente envenenado pelo monóxido de carbono, gerado como intermediário/produto da reação) e também pelo desenvolvimento e aprimoramento das membranas das células unitárias para minimização do efeito da interdifusão através da membrana, que diminui acentuadamente a eficiência do sistema (Lamy, 2001).

Os catalisadores para a reação de oxidação do metanol em compostos a base de Pt são comparativamente lentos e precisam ser melhorados. Descobriu-se então, que a adição de outros metais à Pt poderia promover a atividade do catalisador. As espécies tais como Re, Ru, Os, Rh, Mo, Pb, Bi e Sn possuem um efeito que promove a atividade catalítica para a oxidação do metanol, por exemplo. Para todas estas espécies encontrou-se que o fator mais comumente relatado para esta promoção é a formação de um oxigênio adsorvido no metal secundário em potenciais menos positivos que para a Pt. Este oxigênio torna-se necessário para a oxidação de adsorbatos intermediários (Carrette et al., 2001).

A consolidação das células a combustível de oxidação direta de metanol, como real alternativa de produção de energia, está condicionada ao aprimoramento

da reação anódica no que diz respeito ao aumento da eficiência de conversão direta do combustível a CO_2 e à minimização do efeito bloqueador da superfície eletródica por intermediários da reação.

A inibição do caminho de oxidação indireta do combustível sofre grande influência da estrutura e composição da superfície eletródica sobre a qual está ocorrendo a transferência eletrônica. Propõe-se que, tanto a densidade eletrônica superficial quanto a disposição estrutural dos sítios de adsorção, exerçam papel preponderante nas características de adsorção/dessorção de reagentes, intermediários e produtos da reação, determinando assim a ocorrência da oxidação direta ou indireta em maior ou menor extensão (Kizhakevariam et al., 1990; Smith et al., 2000).

Nesse ponto de vista, uma das formas de se minimizar o efeito danoso do monóxido de carbono sobre os ânodos de células a combustível é promover a alteração da disposição dos sítios superficiais, bem como suas configurações eletrônicas no material comumente utilizado como eletrocatalisador, Platina, pela introdução de outros metais de transição em sua superfície. Este procedimento tem sido intensivamente utilizado por diversos pesquisadores, que têm obtido melhorias significativas no desempenho dos materiais anódicos pela deposição de átomos metálicos, tais como Sn, Ru, Bi, Mo, Cu, etc. sobre a superfície de Platina (Pletcher, 1982; Clavilier, 1986; Chang et al., 1992; Herrero et al., 1995; Climent et al., 1998).

A ação desses ad-átomos no processo global ainda está longe de ser consenso na literatura e é objeto de muita controvérsia científica. No entanto, é de aceitação geral que esses átomos causam inibição da adsorção do contaminante sobre a superfície metálica seja pela variação da disposição dos sítios superficiais

que altere significativamente a distância entre os sítios (e assim impedindo a adsorção numa configuração estável, ou seja, o efeito de “terceiro-corpo”) e/ou então pela variação da densidade eletrônica desses sítios e conseqüente alteração da energia de adsorção do contaminante sobre a superfície eletródica (Smith, 1999).

Embora essa abordagem científica leve a resultados confiáveis e reprodutíveis, promovendo um irrefutável avanço científico e uma consistente fundamentação teórica em eletrocatalise, o impasse tecnológico continua existindo, devido à grande dificuldade de se adaptar o sistema com ad-átomos para a aplicação em sistemas reais.

Com a finalidade de se transpor tais limitações práticas das superfícies de platina superficialmente modificadas, a tendência do momento, na área, refere-se ao desenvolvimento e aprimoramento de materiais intermetálicos estáveis, compostos por platina e outros metais de transição, que apresentem uma maior estabilidade físico-química e, também, maior viabilidade de aplicação em sistemas reais (Wetbrock, 1967; Gurau, 1998).

Materiais intermetálicos ordenados, ou fases intermetálicas ordenadas, são usualmente definidos como uma classe especial do que se convencionou chamar de ligas metálicas são formados por dois ou mais elementos metálicos que constituem um material de estequiometria definida, dentro de determinadas faixas de composição, de acordo com o Diagrama de Fases (Figura 1), tendo uma estrutura cristalográfica diferente da estrutura encontrada nos metais originais que os compõe (Sauthoff, 1995; Alavi et al., 1999).

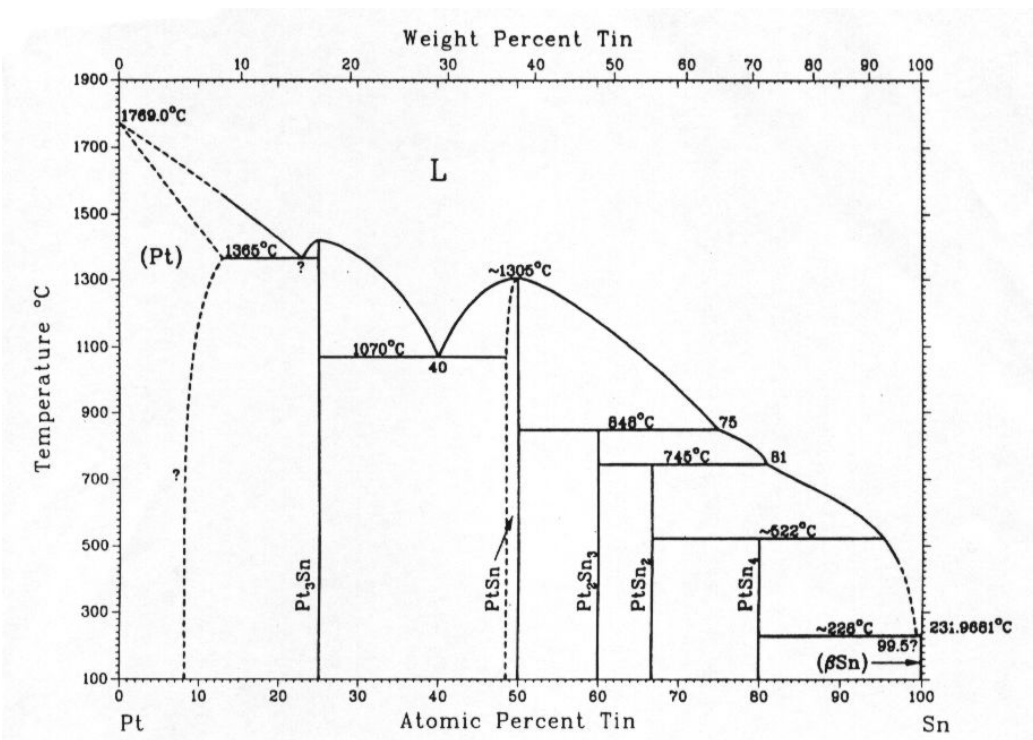
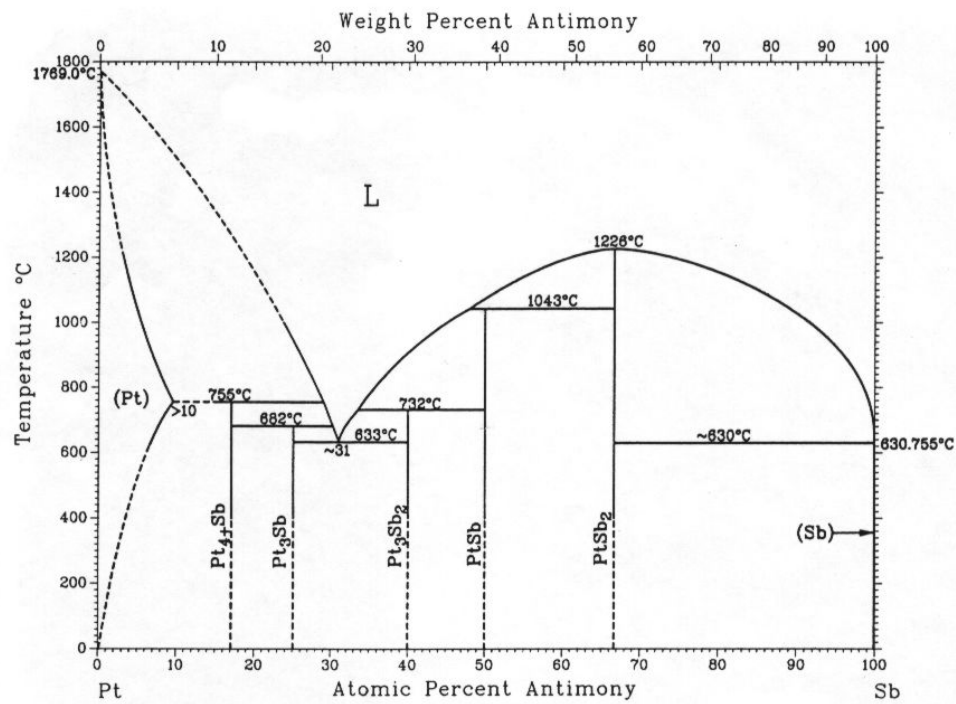


Figura 1: Diagrama de Fases para Pt-Sb e Pt-Sn (Massalski, 1990).

Por apresentarem, ordenação estrutural periódica por todo o corpo do material (Wetbrosk, 1967) e propriedades superficiais constantes (tais como configuração eletrônica e arranjo estrutural dos sítios superficiais) tem sido recentemente utilizada em estratégia metodológica para desenvolvimento e estudo científico de eletrocatalisadores (Reddington et al., 1998; Gurau et al., 1998). A variação controlada das propriedades superficiais, obtidas através da variação da composição e natureza dos metais envolvidos, permite obter informações valiosas quanto à influência da disposição dos sítios superficiais e suas densidades eletrônicas em distintos processos de interesse tecnológico.

A escolha das fases intermetálicas utilizadas neste estudo, levou em consideração as suas correspondentes estabilidades físico-químicas e os resultados satisfatórios publicados a partir de estudos realizados da oxidação de combustíveis orgânicos, sobre superfícies de platina modificadas superficialmente pela deposição dos átomos metálicos (Pletcher e Solis, 1982; Shibata e Motoo, 1985; Dollard et al., 1993; Llorca et al., 1994; Feliu et al., 1995; Leiva et al., 1997; Hayden et al. 1997; Jung et al., 1998; Lin et al., 1999; Mukerjee et al. 1999; Schmidt et al., 2000; Lamy et al. 2001;).

Apesar dessa evidente vantagem estratégico-metodológica, poucos são os trabalhos publicados na literatura, onde se observa o estudo de reações de interesse tecnológico sobre fases intermetálicas ordenadas. Por outro lado, verificam-se alguns trabalhos que predizem a utilização satisfatória destes materiais em sistemas eletroquímicos tais como as células combustíveis (Casado-Rivera et al., 2003; Casado-Rivera et al., 2004; Zhang e Xia, 2006).

O estado-da-arte apresentado mostra a necessidade de se aprofundar o estudo da oxidação de ácido fórmico e metanol, utilizando os intermetálicos ordenados e estáveis, almejando, através do conhecimento e tecnologia gerados a partir desta pesquisa científica, contribuir efetivamente para uma maior adequação do sistema de geração e distribuição de energia elétrica no país.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão dos trabalhos apresentada a seguir, se restringe apenas as publicações consideradas mais relevantes sobre o tema, sendo então representativas das demais e, portanto, não se propõe a abordar todos os trabalhos realizados.

Vários são os trabalhos descritos na literatura que investigam a oxidação eletroquímica de compostos orgânicos como ácido fórmico e metanol, e uma excelente revisão desses trabalhos foi descrito por Vielstich na Enciclopédia de Eletroquímica (Vielstich, 2003).

2.1 Ácido Fórmico

Campbell e colaboradores (Campbell et al., 1992) estudaram o efeito da adsorção de monocamadas de bismuto e estanho sobre Pt (111), Pt (100), Pt (110), Pt policristalina e eletrodos de platina suportados em carbono na oxidação do ácido fórmico 0,1 mol/L e do metanol 0,1 mol/L em eletrólito de H_2SO_4 0,5 mol/L. Através da análise dos resultados foi confirmado que monocamadas de Bi aumentam a velocidade de oxidação de ácido fórmico, principalmente na monocamada Bi/Pt (111). No entanto, o metanol nas mesmas condições inibe o processo de oxidação. A estabilidade encontrada para a monocamada de Sn em Pt (100) foi suficiente para realizar os estudos, mas tanto em ácido fórmico quanto em metanol foi observado a inibição da oxidação em todos os recobrimentos e tipos de eletrodos.

El-Shafei e colaboradores (El-Shafei et al., 1993) estudaram a oxidação do ácido fórmico em superfícies de platina modificadas por monocamadas

depositadas a sub-potencial de Pb, Tl, Cd e Ge em 10% de H_3PO_4 . Na presença de Pb UPD há um aumento na atividade eletrocatalítica na oxidação do ácido fórmico e ad-átomos de Tl desloca o potencial de início de oxidação para valores mais negativos, no entanto na presença de Cd e Ge foi observado apenas um aumento na densidade de corrente. Também foi estudado UPD em pares de ad-átomos como Cd + Tl, Cd + Pb, Ge + Tl e Ge + Pb, e a única diferença observada foi a diminuição do pico de adsorção-dessorção para cada metal, isto pode estar relacionado à adsorção competitiva entre esses metais. Com o efeito de terceiro-corpo, a oxidação catalítica do ácido fórmico aumenta com a inibição da formação dos intermediários adsorvidos em uma configuração estável sobre a superfície eletródica. Acredita-se que os metais Ge e Cd podem catalisar a oxidação do ácido fórmico pela co-adsorção de O ou OH a potenciais mais negativos que a Pt e que os metais Pb e Tl podem catalisar a oxidação direta do ácido fórmico.

Leiva e colaboradores (Leiva et al., 1997) estudaram um modelo para simular a eletrooxidação do ácido fórmico em superfícies de Pt modificadas por ad-átomos e apresentaram-no experimentalmente utilizando Bi e Se em Pt (111) e Sb em Pt (100), para H_2SO_4 0,5 mol/L. Os resultados para Bi/Pt (111) mostraram que já na presença de pequena quantidade de Bi, o efeito do envenenamento por CO é totalmente inibido, porém, neste caso, a ausência de formação de CO não está relacionada ao efeito de terceiro corpo e sim ao aumento da velocidade de reação de oxidação do ácido fórmico que os ad-átomos causam. O aumento das correntes de oxidação observadas para Sb/Pt(100) se assemelham à superfície coberta por bismuto, no entanto, não está claro se para o Sb há somente um efeito de terceiro corpo ou uma mistura com o efeito catalítico real. E uma contribuição relativa de terceiro corpo e verdadeiro efeito catalítico é encontrada para Se/Pt(111). Através

das simulações teóricas e dos experimentos, foi considerado que os ad-átomos usualmente bloqueiam mais de um sítio no processo de adsorção ao substrato e também na formação de super-retículos.

Climent e colaboradores (Climent et al., 1998) estudaram a atividade catalítica de eletrodos de Pt (111) modificados com antimônio para a oxidação do ácido fórmico utilizando como eletrólito 0,5 mol/L de H_2SO_4 e 0,1 mol/L de HClO_4 . Os resultados demonstraram que cada ad-átomo de Sb bloqueia três sítios de platina e que a atividade catalítica mesmo em baixos recobrimentos de Sb, aumenta, sendo, portanto, capazes de inibir a formação de bloqueadores da superfície. Em recobrimentos altos, ocorre a formação de uma liga de platina e antimônio, e esta aumenta ainda mais a atividade eletrocatalítica da superfície para a oxidação do ácido fórmico. Sendo assim, pode-se dizer que a diferença no comportamento dos eletrodos modificados por Sb para a oxidação do ácido fórmico é um exemplo das diferentes propriedades eletrocatalíticas que um átomo estranho exibe quando é adsorvido na superfície de um eletrodo ou quando forma uma liga.

Smith e colaboradores (Smith et al., 1999) estudaram os produtos de reação e os intermediários durante a oxidação eletrocatalítica do ácido fórmico 0,25 mol/L, em superfícies de platina modificada por diferentes recobrimentos de bismuto em ácido sulfúrico 0,10 mol/L. Os resultados demonstraram que para Bi/Pt(544) e Bi/Pt(755), com nove e seis átomos em terraços (111), respectivamente, o comportamento catalítico máximo acontece quando bismuto é depositado em todos os sítios dos degraus e parcialmente nos terraços e que para Bi/Pt(211) e Bi/Pt(311), com três e dois átomos no terraço (111), respectivamente, esse comportamento só acontece quando bismuto é depositado nos sítios dos degraus, sugerindo que o aumento da distância, aumenta a etapa da reação intermediária para a oxidação

completa de HCOOH em relação à etapa da reação de envenenamento. Além disso, o deslocamento do potencial de início da oxidação para valores negativos sugere uma diminuição na barreira de energia de ativação.

Yang e colaboradores (Yang et al., 2001) empregaram a técnica de FTIR para investigar, quantitativamente, via intermediários reativos, a cinética de oxidação de ácido fórmico sobre eletrodos de Sb/Pt(110) em diferentes recobrimentos de Sb e solução de 0,01 mol/L de HCOOH + 0,5 mol/L de H₂SO₄. Os resultados obtidos demonstraram que ad-átomos de Sb são estáveis na superfície de Pt(110) quando o potencial do eletrodo está abaixo de 0,45 V e que mesmo em recobrimentos mais baixos de Sb_{ad} a adsorção de ácido fórmico pode ser inibida. O efeito eletrocatalítico de Sb_{ad} para a oxidação de HCOOH consiste em um deslocamento negativo do potencial de oxidação (aproximadamente 350 mV) e o aumento da corrente de oxidação.

Smith e colaboradores (Smith et al., 2003), através da técnica de DEMS, analisaram os produtos de reação e intermediários produzidos durante a oxidação eletrocatalítica do ácido fórmico 0,25 mol/L em ácido sulfúrico 0,1 mol/L sobre as superfícies de Pt(111) e platina modificada por adsorção de bismuto, como Bi/Pt(111), Bi/Pt(755) e Bi/Pt(221). Os resultados desses estudos sugerem que a atividade eletrocatalítica aumenta significativamente quando há bloqueio ou modificação com Bi e que a resposta voltamétrica observada para essas superfícies surge da produção de CO₂ através da oxidação direta do ácido fórmico e/ou da oxidação do bloqueador da superfície. Além disso, está clara a relação entre o tempo de resposta do espectrômetro de massa e a intensidade de massa para os picos nos perfis voltamétricos.

A utilização de bimetálicos foi estudada por Oliveira e colaboradores (Oliveira et al., 2005). Eles apresentaram a aplicação da multicamada Pt/Rh/Pt na oxidação de metanol 0,5 mol/L; etanol 0,5 mol/L; formaldeído 0,1 mol/L e ácido fórmico 0,1 mol/L; em eletrólito de 0,1 mol/L de HClO_4 . Os resultados obtidos nestes estudos mostraram um aumento de 295%, 266%, 140% e 380% na densidade de corrente de pico, respectivamente, para a oxidação dessas moléculas orgânicas. Isto indica que uma diminuição no bloqueio causado por CO está acontecendo e que o aumento da corrente não está relacionado ao aumento da área superficial uma vez que a área eletroativa calculada pela oxidação de hidrogênio adsorvido é a mesma para a bicamada e para a Pt policristalina. Apesar de apresentar o mesmo perfil voltamétrico que a Pt em meio ácido, esse novo material possui características distintas para a oxidação de moléculas orgânicas pequenas, sendo, portanto, um material eletrocatalítico inovador.

Profeti e colaboradores (Profeti et al., 2005) estudaram a atividade eletrocatalítica para a oxidação de ácido fórmico 0,1 mol/L e formaldeído 1,0 mol/L em ácido sulfúrico 0,5 mol/L sobre eletrodos binários de Pt e SnO_2 e ternários Pt, RuO_2 e SnO_2 em diferentes composições, através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Os resultados de voltametria cíclica mostraram que os eletrodos mistos proporcionaram uma diminuição de ~100 mV no potencial de pico de oxidação das moléculas orgânicas em relação ao eletrodo contendo somente Pt e indicaram que a composição $\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_y$ possui maior densidade de corrente de oxidação em potenciais inferiores ao potencial de pico. Já os resultados de cronoamperometria confirmaram a contribuição da adição de SnO_2 e RuO_2 para o aumento da atividade catalítica em menores valores de potencial.

2.2 Metanol

A atividade catalítica frente à oxidação do metanol tem sido muito estudada na literatura, principalmente no que diz respeito a eletrodos de PtRu (Gasteiger et al., 1994; Krausa et al., 1994; Hogarth et al., 1994; Markovic et al., 1995; Friedrich et al., 1996; Chrzanowski et al., 1998; Iúdice, 2000). Em todos os estudos PtRu é considerado um melhor catalisador que a Pt, ou seja, apresenta uma maior atividade para a oxidação do metanol.

Apesar de existir muita pesquisa sobre superfícies de platina modificadas por rutênio, ainda há uma necessidade para resolver o complexo mecanismo de quimissorção de rutênio e especialmente a compreensão da natureza de locais de superfície ativa capaz de oxidar resíduos de metanol. Por esses e outros motivos, há atualmente, muitos trabalhos onde se estuda eletrodos de PtRu, em sistemas binários, ternários, ad-átomos, etc. (Kardash et al., 2001; Chu e Jiang, 2002; Cao e Bergens, 2002; Iwasita, 2002; Wang, 2003; Dubau et al., 2003; Christov e Sundmacher 2003; Bonilla et al., 2005; Bock et al., 2005; Vidakovic et al., 2005;).

Wang e colaboradores (Wang et al., 1996) observaram através de estudos da liga de Pt₃Sn, que a mesma é um excelente catalisador para a eletrooxidação de CO, mas não para a eletrooxidação de metanol. Eles apresentaram uma explicação para esta contradição em termos de um estado de CO_{ads}, nesta superfície, que não é o mesmo estado de CO_{ads} que acontece em PtRu ou superfícies de Pt policristalina. Também não é um estado de CO_{ads} produzido através da desidrogenação de metanol. Este estado seria uma fração significativa de CO_{ads} oxidado a um potencial muito mais baixo (< 400 mV) que o resto do CO_{ads}, um fenômeno que não acontece em Pt ou PtRu. Este estado de CO só é formado em

recobrimentos altos por adsorção direta de monóxido de carbono dissolvido e não é formado pela desidrogenação de metanol, como mencionado, pois os sítios múltiplos de átomos de Pt necessários para esta desidrogenação estão bloqueados por CO, em recobrimentos mais baixos.

Fatos novos relativos ao mecanismo de duplo-caminho na reação de oxidação do metanol, foram estudados por Batista e colaboradores (Batista et al., 2003), sobre a superfície de Pt (111) em soluções 1 mol/L de metanol mais 0,1 mol/L de HClO₄ ou 0,5 mol/L de H₂SO₄. Os resultados mostraram que a eletro-oxidação do metanol sobre Pt(111) acontece por caminhos paralelos que formam HCHO, CO₂ e HCOOH e que os rendimentos destes produtos dependem fortemente do eletrólito suporte. A formação de CO₂ acontece pelo intermediário CO_{ad} seguindo um mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Supõe-se que o formaldeído é formado através de um caminho paralelo tendo o íon CH₃O⁻ como um intermediário adsorvido e que a adsorção de íons sulfato compete com a adsorção de metanol. A diminuição da densidade de corrente na presença de íons sulfato adsorvidos foi relacionada à inibição do caminho de CO_{ad} para o qual adsorção de metanol requer vários sítios de Pt.

Choi e colaboradores (Choi et al., 2003) estudaram o uso de Pt/Ru, Pt/Ni e Pt/Ru/Ni como eletrocatalisadores para DMFC's, e concluíram que a estrutura ternária apresenta atividade catalítica maior que para os demais, provavelmente devido a modificação que o Ni promove na estrutura eletrônica da Pt.

Honma e Toda (Honma e Toda, 2003) investigaram a dependência de temperatura na eletrooxidação de metanol em Pt e liga de PtSn através de medidas em alta-pressão no eletrodo de disco giratório (RDE). A reação de oxidação de metanol foi estudada na faixa de temperatura de 25-140°C. A liga de PtSn

apresentou propriedades eletrocatalíticas superiores se comparadas com Pt pura, sendo que a densidade de corrente de um eletrodo de PtSn a 140°C é aproximadamente cinco vezes maior que em Pt e oito vezes maior que no mesmo material a temperatura de um quarto. O potencial de início da oxidação diminui com o aumento das temperaturas operacionais, além disso, o potencial do eletrodo de PtSn é aproximadamente 0,2 V menor que em Pt. Sendo assim concluiu-se que as caracterizações eletroquímicas através de RDE, a temperaturas elevadas, gerem propriedades de eletrodo úteis para uma DMFC eficiente a temperatura operacional mais alta que já foi reconhecida como uma opção para esta tecnologia.

Bonilla e colaboradores (Bonilla et al., 2005) estudaram a influência de ad-átomos de rutênio e ósmio sobre platina policristalina em ácido sulfúrico 1 mol/L, através de técnicas eletroquímicas convencionais e compararam estes resultados com o estudo da eletro-oxidação de metanol 0,5 mol/L em ácido sulfúrico 1 mol/L sobre Pt/Ru, Pt/Os e Pt/Ru-Os. Os resultados obtidos mostraram que não há variação significativa de potencial nos recobrimentos de rutênio e ósmio na superfície de platina policristalina, entretanto, a formação de espécies oxidadas nestas superfícies parece ser responsável pela atividade eletrocatalítica da platina modificada para a oxidação de metanol.

Jayaraman e colaboradores (Jayaraman et al., 2005) sintetizaram eletroquimicamente várias composições de Pt-WO₃ e analisaram a atividade destes materiais frente à reação de oxidação de metanol e CO, utilizando as técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria, microscopia eletrônica de varredura e XPS. Na oxidação do metanol, a solução utilizada foi de 0,5 mol/L CH₃OH mais 0,5 mol/L H₂SO₄, com composições de Pt que variam de 0 a 100%. Os resultados mostraram que a morfologia da superfície dos catalisadores é dependente da composição e

através da Microscopia Eletrônica de Varredura e de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X, sugeriu-se um enriquecimento da superfície de WO_3 no catalisador de Pt-WO_3 . Os estudos de voltametria cíclica e cronoamperometria para a oxidação do metanol mostraram uma melhora na atividade catalítica para os catalisadores de Pt-WO_3 . Uma relação de desempenho para oxidação de metanol foi construída baseada na atividade eletroquímica como uma função da composição de Pt nos catalisadores, em geral, catalisadores com composições de Pt maior que 50% mostraram maior atividade quando comparados com Pt pura.

2.3 Intermetálicos

Há muitos estudos com ad-átomos e ligas, no entanto, poucos são os trabalhos publicados na literatura onde se observa o estudo de reações de interesse tecnológico sobre intermetálicos ordenados. Por outro lado, verificam-se alguns trabalhos que predizem a utilização satisfatória destes materiais em sistemas eletroquímicos tais como as células a combustível.

Casado-Rivera e colaboradores (Casado-Rivera, 2003) avaliaram a atividade eletrocatalítica do intermetálico ordenado PtBi como ânodo na oxidação do ácido fórmico 0,125 mol/L em meio de ácido sulfúrico 0,1 mol/L. Os resultados atestaram a elevada atividade do material na reação de oxidação do orgânico quando comparado à platina, ou seja, o PtBi exibe um aumento no desempenho em relação a densidade de corrente e ao potencial de início da oxidação, além disso, possui menor susceptibilidade ao envenenamento por adsorção irreversível de CO, que é usualmente encontrado como intermediário nas reações de oxidação dos orgânicos. O aumento do desempenho da fase intermetálica ordenada foi designada a fatores eletrônicos e geométricos e que o aumento da corrente e do potencial de início seja influenciado por efeitos eletrônicos, considerando que a imunidade para o envenenamento por CO seja largamente controlada pelo efeito geométrico e por fatores estruturais. Nesse trabalho pode-se comprovar também a importância da utilização das técnicas de Espectrometria de Massa Eletroquímica Diferencial (DEMS) e Espectroscopia Eletroquímica de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR) na elucidação mecanística dos processos eletródicos.

Casado-Rivera e colaboradores (Casado-Rivera et al., 2004) estudaram as atividades eletrocatalíticas de várias fases intermetálicas ordenadas (PtBi, PtBi₂, PtPb, PtIn, PtIn₂, Pt₃In₇, PtSn₂, PtSn₄, PtSb, PdBi, PdSb, etc.) para uma variedade de combustíveis (ácido fórmico, metanol, etanol, ácido acético e etilenoglicol) em meio de ácido sulfúrico e/ou perclórico, sendo os resultados comparados ao eletrodo de platina pura policristalina. Um número significativo das fases intermetálicas ordenadas exibiu um aumento na atividade eletrocatalítica quando comparada a Pt, em termos de potencial de início de oxidação e densidade de corrente. As fases intermetálicas ordenadas PtBi, PtIn, e PtPb mostraram ser os eletrocatalisadores mais promissores para aplicações em células a combustível. PtPb, em particular, mostrou um potencial de início que era 100 mV menos positivo e uma corrente de pico 40 vezes maior que as observadas para Pt no caso da oxidação de metanol. A habilidade para controlar as estruturas geométricas e eletrônicas do material eletrocatalítico usando fases intermetálicas ordenadas mostrou ser uma direção promissora na busca de eletrocatalisadores mais eficientes para possível utilização em células a combustível de álcoois.

Zhang e Xia (Zhang e Xia, 2006) investigaram a eletro-oxidação de metanol 0,5 mol/L mais ácido sulfúrico 0,5 mol/L sobre o intermetálico ordenado PtSb, usando como eletrodo de referência Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄. Os resultados obtidos através das técnicas de XPS, voltametria cíclica e cronoamperometria são comparados a platina policristalina. Relativo a platina, PtSb exibe um maior desempenho em termos da densidade de corrente e potencial de início da oxidação. Conclui-se através deste estudo, que ambos os efeitos, eletrônico e geométrico fazem papéis fundamentais no aumento da atividade de PtSb para a oxidação eletrocatalítica de metanol.

Apesar do progresso científico verificado através dos estudos com ad-átomos, bem como do desenvolvimento tecnológico alcançado com as ligas binárias e ternárias, ainda é necessário um aprofundamento, para que esses sistemas se mostrem estáveis em suas características físico-químicas vislumbrando assim, alguma aplicação prática. No entanto, nota-se que o estudo das fases intermetálicas ordenadas já demonstra esta estabilidade, sendo, portanto, imprescindíveis para a construção de uma base científico-tecnológica, necessária à sustentabilidade de um programa de política energética nacional mais eficiente, socialmente justa e economicamente viável, baseado em células combustíveis de oxidação direta de álcoois.

3 OBJETIVO

Este trabalho teve por objetivo estudar as reações de oxidação do ácido fórmico e do metanol sobre as fases intermetálicas ordenadas e estáveis já obtidas e caracterizadas de Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn).

4 EXPERIMENTAL

4.1 Obtenção das Fases Intermetálicas Ordenadas

Os metais M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn) participantes da fase intermetálica com a platina foram selecionados com base em suas características de formação de fases intermetálicas estáveis com a platina (Moffatt, 1976; Massalski, 1990), por gerarem espécies oxigenadas em soluções ácidas a potenciais menos anódicos que a platina (favorecendo dessa forma a oxidação completa do combustível a CO_2) e como mencionado, por terem apresentado anteriormente resultados satisfatórios para a oxidação de álcoois em meio ácido quando depositados sobre superfície de platina. As fases intermetálicas estáveis Pt-M foram obtidas através dos metais de alta pureza, misturados em proporção estequiométrica. A Platina (Alfa Aesar, 99,9%) em placa de $\approx 25,00$ g foi cortada em uma máquina de corte (Isomet 2000, Buehler, USA) com disco diamantado. A Pt, o Antimônio (Sb, Aldrich, 99,9999%) granulado, o Estanho (Sn, Berzog, 99,9%) granulado, o Chumbo (Pb, Baker, 99,8%) granulado, o Manganês (Mn, Alfa Aesar, 99,95%) pó e o Molibdênio (Mo, Aldrich, 99,95%) pó, foram pesados em uma balança Gehaka BG 440 (divisão 0,001) semianalítica, de modo a atingirem a estequiometria necessária em proporção em átomos (1:1).

Posteriormente os intermetálicos foram fundidos num Forno a Arco Voltaico equipado com eletrodo não consumível de tungstênio, atmosfera inerte controlada por vácuo e injeção de argônio de alta pureza e em cadinho de cobre refrigerado por fluxo de água.

Os lingotes obtidos apresentaram formas irregulares e como não se enquadravam nas formas desejadas (cilindro de ≈ 7 mm diâmetro por ≈ 10 mm de comprimento) para a confecção dos eletrodos elas foram refundidas em Forno de Indução (InductoHeat, São Paulo, Brasil) em cadinho de Alumina de alta pureza de ≈ 7 mm de diâmetro interno. Os intermetálicos sofreram tratamento térmico por 24h em forno resistivo, para alcançarem a fase desejada no material, sendo resfriadas rapidamente no final do processo. Todas as etapas foram realizadas sob atmosfera inerte.

4.2 Caracterização das Fases Intermetálicas Ordenadas

A caracterização das fases intermetálicas foi realizada por Difração de Raios-X (método do pó), através do equipamento Rigaku, RINT Ultima, X-Ray Diffractometer utilizando como fonte de radiação um catodo de Cu ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), e a média de três varreduras entre os ângulos de 2θ de 20 a 80° , como registro final. Na Figura 2 temos os difratogramas obtidos a partir da análise dos materiais intermetálicos e como pode ser observado, todos os materiais analisados apresentaram excelente perfil de difração atestando a característica cristalina dos mesmos. Deve ser salientado que os picos localizados nos ângulos 2θ igual a 14° e 17° , presentes em todas as figuras, são referente à difração do porta-amostra empregado.

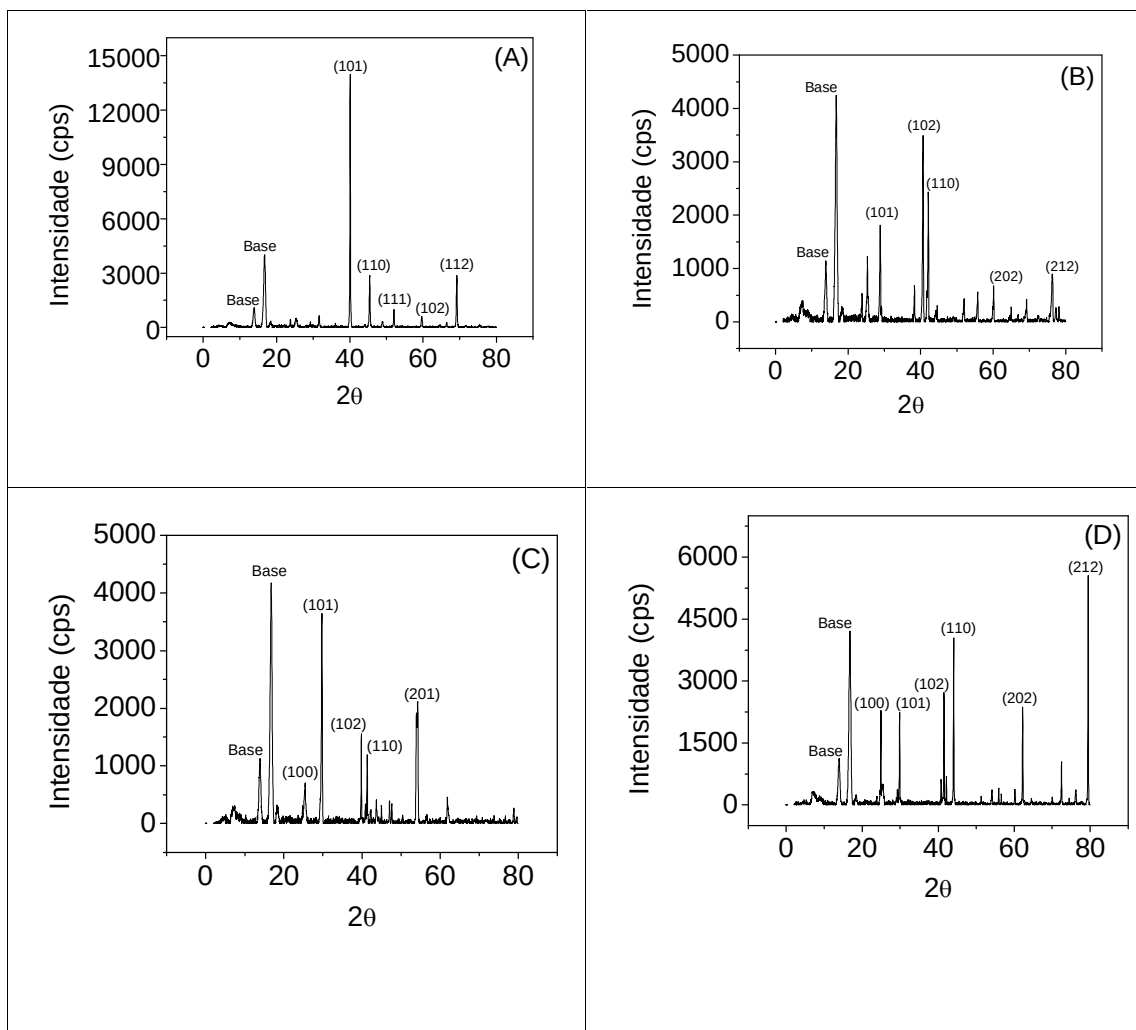


Figura 2: Difratogramas dos intermetálicos (A) PtMn; (B) PtPb; (C) PtSb e (D) PtSn, obtidos a partir do método do pó (Cu, $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$). Registro da média de três varreduras sucessivas.

Os dados obtidos foram comparados àqueles fornecidos pela literatura (PCPDFWin, Version 2.4, JCODS-ICDD), tendo sido verificada a natureza dos materiais analisados como sendo, respectivamente: (A) PtMn; (B) PtPb; (C) PtSb e (D) PtSn, sem presença de impurezas que pudessem ser detectadas através da técnica de Difração de Raios-X. A Tabela 1 reúne os parâmetros cristalográficos referentes a cada material analisado, a partir do qual pode ser verificado que a almejada variação estrutural do material em relação à Platina policristalina foi alcançada.

Tabela 1: Parâmetros cristalográficos obtidos a partir da comparação dos difratogramas dos intermetálicos e dos dados da literatura.

Intermetálicos	Sistema	Grupo	Distâncias (Å)	
			a	c
Pt	Cúbico	$Fm\bar{3}m$ (225)	3,92	3,92
PtMn	Tetragonal	$P4/mmm$ (123)	2,827	3,669
PtPb	Hexagonal	$P6_3/mmc$ (194)	4,24	5,48
PtSb	Hexagonal	$P6_3/mmc$ (194)	4,13	5,47
PtSn	Hexagonal	$P6_3/mmc$ (194)	4,10	5,44

Os dados obtidos foram comparados àqueles armazenados na base de dados Crystmet (White et al., 2002), a partir do qual foi possível, através do programa Carine Crystallography 3.1, obter as correspondentes estruturas cristalinas e distâncias envolvidas entre os átomos nessa estrutura. Os cristais representativos de cada fase intermetálica podem ser observados na Figura 3, a seguir, e as distâncias envolvidas estão representadas na Tabela 2.

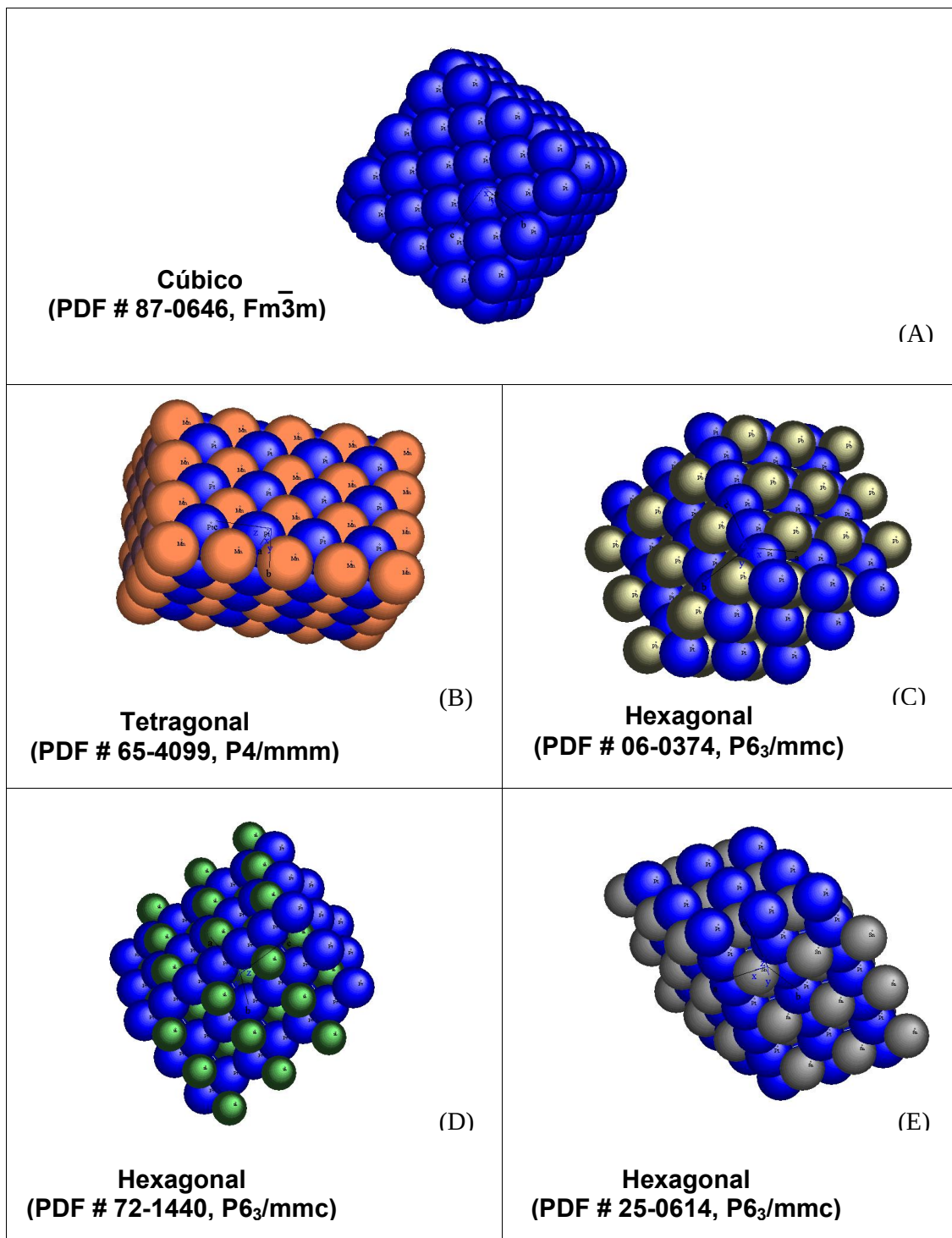


Figura 3: Cristais da (A) Pt e dos intermetálicos (B) PtMn; (C) PtPb; (D) PtSb e (E) PtSn (White et al., 2002).

Tabela 2: Distâncias interatômicas, em Ângstron, nos intermetálicos.

Intermetálicos	Distância (Å)		
	Pt-Pt	Pt-M	M-M
Pt	2,81	-	-
PtMn	2,00	2,32	2,00
	2,83		2,83
	3,67		3,67
PtPb	2,74	2,81	3,67
	4,24		
PtSb	2,74	2,75	3,63
	4,13		
PtSn	2,72	2,73	3,60
	4,10		

Desta forma, um dos parâmetros de análise da atividade eletrocatalítica dos materiais frente à oxidação de combustíveis orgânicos, ou seja, a distância entre os sítios de adsorção, poderá ser efetivamente avaliada a partir dos materiais obtidos.

Utilizamos também na caracterização a Microscopia Eletrônica de Varredura com análise de superfície por Espectrometria de Difração de Elétrons por Energia Dispersiva (MEV-EDX), com o equipamento LEO 440, que tem como acessório um detector EDS da marca OXFORD, modelo 7060, com resolução de 113 eV. Na Figura 4 temos, de forma representativa dos outros materiais, uma das imagens obtidas a partir da análise da amostra PtMn por MEV-EDX. Foram realizadas análises por EDX em diversos pontos (10 a 15) aleatoriamente escolhidos na superfície do material, a partir da qual se pode calcular a composição média atômica de cada elemento presente no intermetálico analisado.

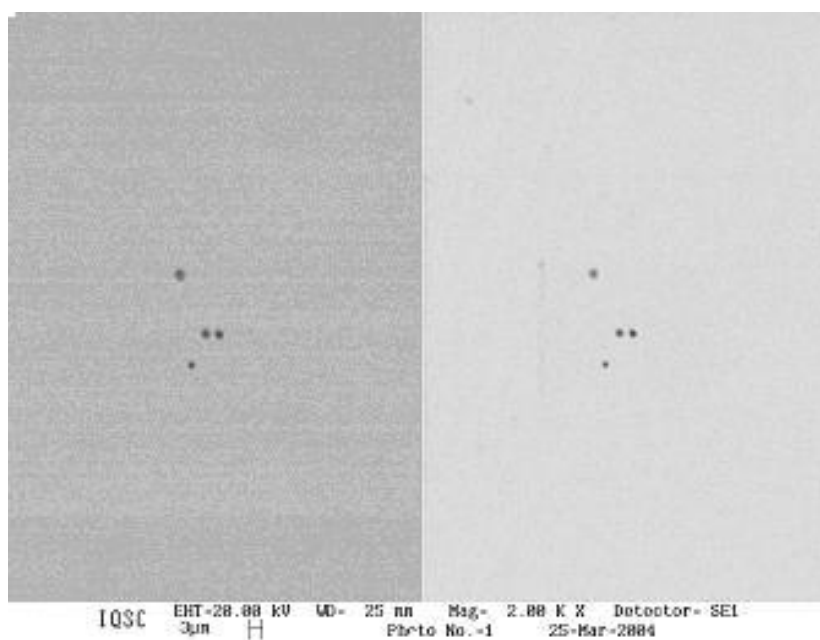


Figura 4: Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, segundo: (A) detecção de elétrons retroespalhados e (B) elétrons secundários do intermetálico PtMn.

A análise de MEV-EDX foi aplicada a todos os materiais, visto que possibilita uma melhor visualização de fases distintas na superfície do material. No entanto, para o material PtSb, que será discutido separadamente, verificou-se a presença de apenas uma fase, distribuída homogeneamente por toda a superfície. Deve-se salientar que a metodologia experimental empregada para a obtenção dos intermetálicos mostrou-se adequada para a produção das fases intermetálicas ordenadas pretendidas.

Tabela 3: Composição atômica obtida a partir da análise de EDX dos intermetálicos.

Intermetálicos	Porcentagens atômicas médias $\pm$ desvio padrão				
	Pt	Mn	Pb	Sb	Sn
PtMn	49,55 $\pm$ 1,03	50,45 $\pm$ 1,03	-	-	-
PtPb	49,87 $\pm$ 2,61	-	50,13 $\pm$ 2,61	-	-
PtSb	45,12 $\pm$ 5,11	-	-	54,88 $\pm$ 5,11	-
PtSn	45,72 $\pm$ 1,05	-	-	-	54,26 $\pm$ 1,05

Os dados reunidos na Tabela 3 sugerem que, dentro dos limites considerados aceitáveis, obteve-se êxito na metodologia empregada para a obtenção dos intermetálicos ordenados, na proporção estequiométrica almejada, incluindo-se os intermetálicos PtPb e PtSb, que possuíam pontos de fusão acentuadamente distintos. Considerando-se agora, os desvios padrões apresentados na Tabela 3, verifica-se uma elevada dispersão nos dados obtidos pela análise do intermetálico PtSb, que apresentou um valor de desvio padrão igual a 5,11. Esta dispersão de dados pode ser devido à presença de fases distintas na superfície do material. Para elucidar este ponto, foram realizados ensaios

complementares no material utilizando-se a imagem de elétrons retroespalhados e análise em linha a partir da imagem retratada na Figura 5 a seguir, que apresenta também como inserto, os perfis topográficos e de composição em relação aos elementos Pt e Sb.

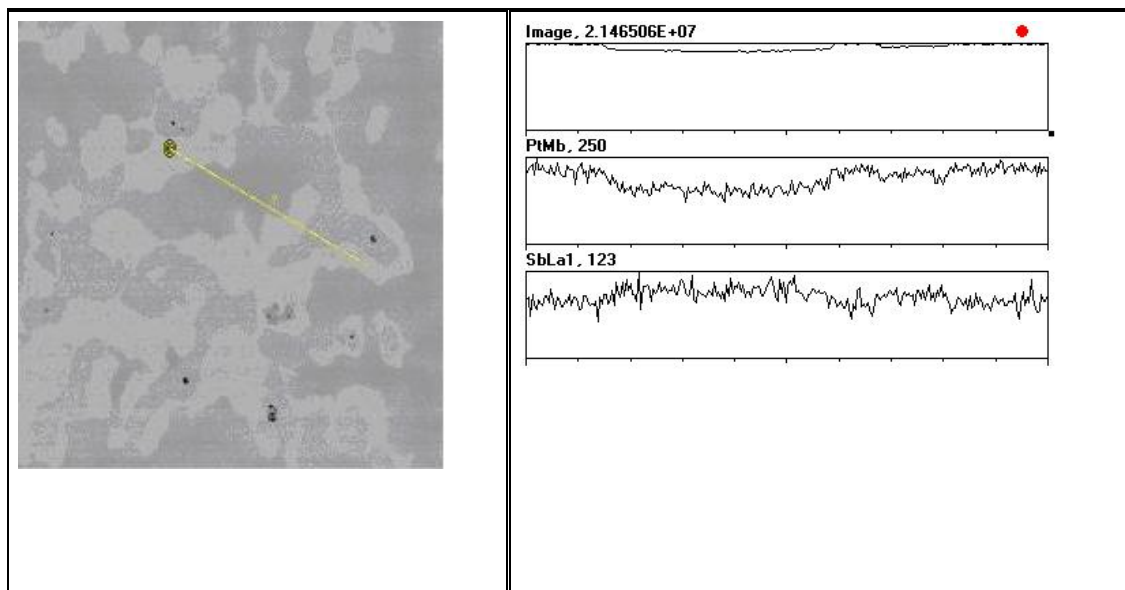


Figura 5: Micrografia obtida para o intermetálico PtSb ampliada em 2000x, usando o detector de elétrons retroespalhados. Nesta figura a linha amarela mede, aproximadamente, 95,63 μm, sobre a qual foi realizada a análise apresentada no inserto. O inserto apresenta, em seqüência, os dados obtidos de topografia, quantidade de Pt e quantidade de Sb.

Verifica-se claramente na imagem da Figura 5, pela diferença de tonalidades cinza, a existência de duas fases distintas de PtSb, sendo topograficamente semelhantes mas, em uma das fases há predominância do elemento Pt enquanto que na outra fase predomina o elemento Sb. Com os dados coletados até o momento não foi possível tecer considerações a respeito da natureza das fases envolvidas no material, no entanto novas tentativas necessitam ser realizadas para o aprimoramento, tanto do processo de obtenção do intermetálico quanto da análise superficial.

Adicionalmente, os materiais foram caracterizados quanto à sua estrutura eletrônica superficial, com vistas a uma correlação entre a almejada atividade eletrocatalítica e as características físico-químicas da superfície eletródica. Para esta caracterização foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) e as medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas. Na Figura 6 pode ser observado o espectro completo, com os respectivos níveis energéticos envolvidos, registrado para a superfície de Platina pura. De uma forma geral, todos os espectros obtidos, tanto para os metais puros envolvidos quanto para os intermetálicos, apresentaram boa definição dentro do intervalo de energias explorado, permitindo, devido à energia da fonte Síncrotron, a análise desde níveis mais externos quanto àqueles mais próximos do núcleo atômico. Como forma de comparação, todos os sinais foram normalizados em relação à corrente da radiação incidente na câmara de amostra.

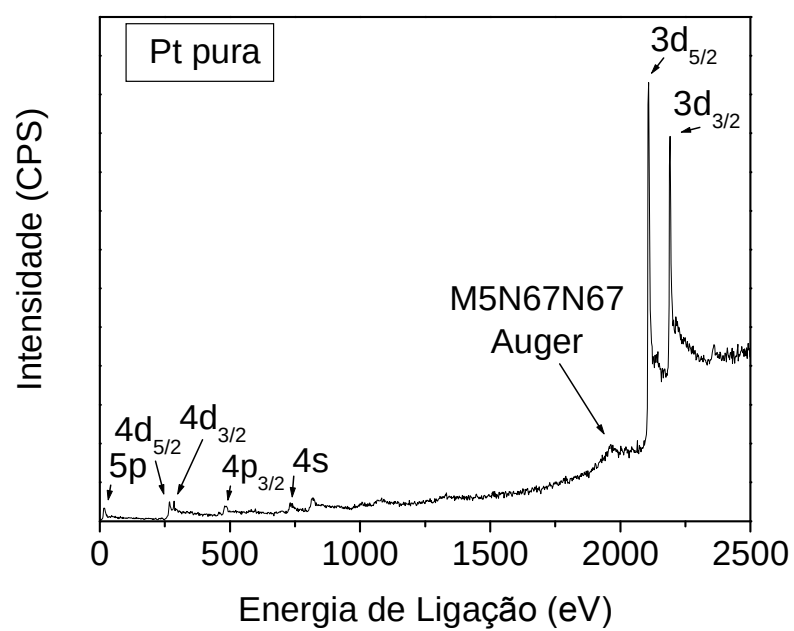


Figura 6: Espectro de XPS obtido para a superfície de Platina pura utilizada na obtenção dos intermetálicos.

A Figura 7 apresenta os picos de XPS referentes aos subníveis energéticos $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ para todos os intermetálicos, comparados à Pt pura. Estes picos foram selecionados para análise dos materiais, visto serem aqueles de melhor resolução e por estarem presentes, sem nenhum tipo de sobreposição, em todos os espectros obtidos. Contudo, é oportuno salientar que os outros picos obtidos nos espectros foram eventualmente analisados para a obtenção de informação mais precisa.

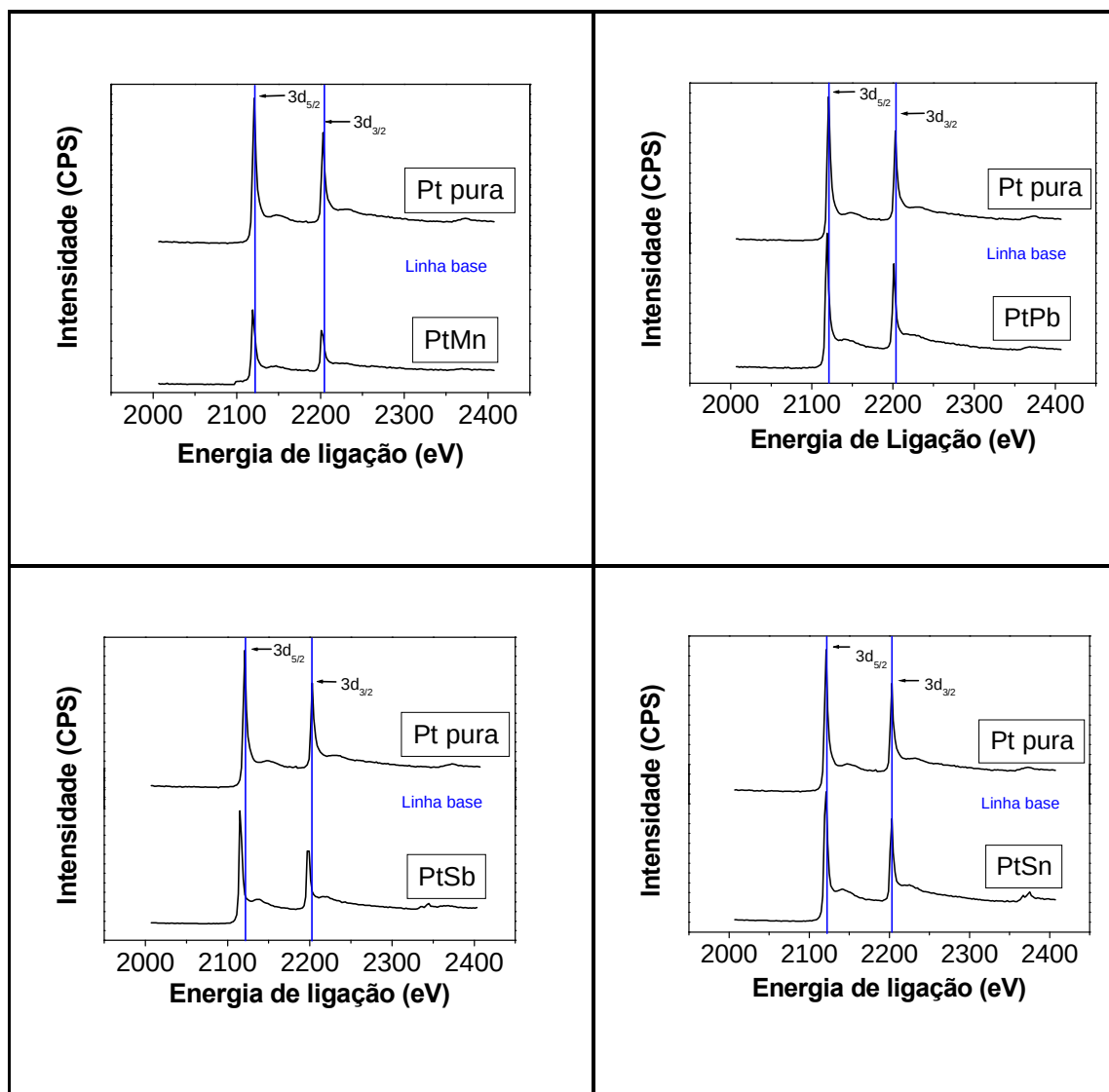


Figura 7: Espectros de XPS, para os picos $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ da Pt, para os intermetálicos: (A) PtMn; (B) PtPb; (C) PtSb e (D) PtSn.

A partir dos dados obtidos pode-se notar que as energias de ligação para esses picos apresentaram um significativo deslocamento para valores menores, quando comparados à Platina pura, sendo para os intermetálicos PtMn (2eV); PtPb (2eV) e PtSb (6eV). A partir destes resultados verifica-se, de uma forma geral, a efetiva obtenção de um material distinto dos metais puros, que provoca um rearranjo da densidade eletrônica dos elementos envolvidos e conseqüente variação da energia de ligação referente aos elétrons correspondentes. Mais especificamente, o deslocamento das energias de ligação para valores menores sugere que esteja ocorrendo uma diminuição da densidade eletrônica da Platina em relação aos outros metais, ou seja, uma transferência da densidade eletrônica, nos intermetálicos, para os átomos de Mn, Pb e Sb, respectivamente. O intermetálico PtSn não apresentou nenhum deslocamento significativo para esses picos analisados, no entanto, houve uma variação significativa de 10 eV, para valores de energia de ligação maiores, para o pico referente ao subnível $3d_{3/2}$ do Estanho, sugerindo, além da formação do intermetálico, o aumento da densidade eletrônica deste átomo quando comparado ao metal puro. Uma análise preliminar considerando-se a diferença de eletronegatividade dos metais envolvidos ou ainda a presença de níveis energéticos vazios dos metais em relação à Platina (Rodriguez et al., 1991 a,b), não permite explicar os resultados obtidos. No entanto, pode-se assegurar que a formação dos intermetálicos leva a uma configuração eletrônica superficial distinta da Platina e que, certamente, influenciará nas propriedades eletrocatalíticas do material quando utilizado na oxidação dos combustíveis orgânicos. Estudos mais detalhados deverão ser realizados para tornar mais evidente a variação da densidade eletrônica superficial dos intermetálicos, bem como uma interpretação quantitativa dos resultados obtidos. No entanto, estes estudos fogem do escopo deste trabalho.

4.3 Preparação dos Eletrodos de Pt-M

As pastilhas de Pt-M foram cortadas, na forma de cilindros, de aproximadamente 2,0 mm de espessura por 7,0 mm de diâmetro em uma máquina de corte (Isomet 2000, Buehler, USA) com disco diamantado, embutidas em resina epóxi, lixadas e polidas em politriz motorizada. Esta configuração de eletrodo é adequada à obtenção dos estudos eletroquímicos através das técnicas de voltametria cíclica (VC) e voltametria com eletrodo de disco rotatório (RDE).

A superfície metálica do eletrodo assim montado, representado na Figura 8, foi polida com lixa 600 mesh, alumina de granulometria 5,0 μm , 1,0 μm e 0,3 μm . Sendo que, na troca de granulometria das aluminas durante o polimento, as amostras foram limpas em ultra-som por 15 minutos até obtenção de um acabamento especular.

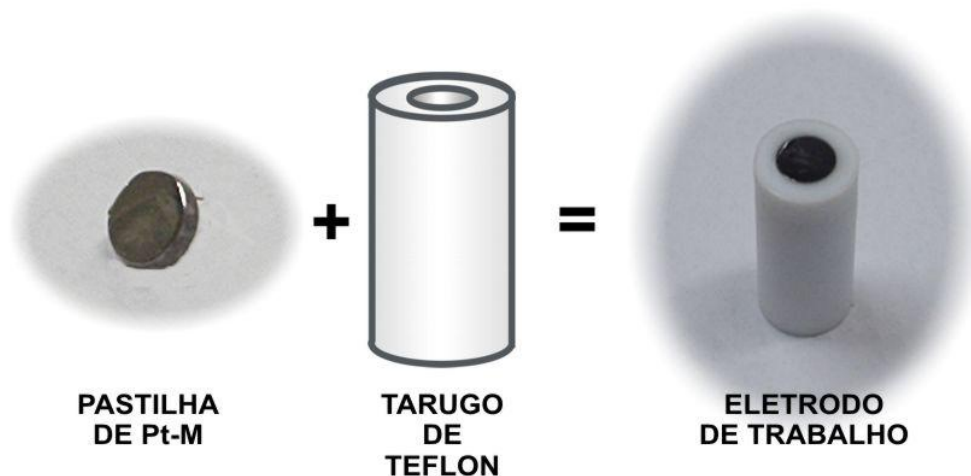


Figura 8: Representação da montagem dos eletrodos de Pt e Pt-M.

4.4 Caracterização Eletroquímica

A caracterização eletroquímica desses materiais foi realizada através da técnica de voltametria cíclica (VC) em solução de H_2SO_4 (Merck, 96%, Suprapur) 0,15 mol/L deaeradas por borbulhamento de gás nitrogênio (White Martins, 5.0). Todos os dados obtidos foram comparados à Platina policristalina (Merse, 99,999%) nas mesmas condições experimentais. O equipamento utilizado nessas análises foi o Potenciostato/Galvanostato EGG&PAR modelo 283, através do software M270.

A Figura 9, a seguir, apresenta os perfis voltamétricos obtidos para a superfície de Pt e dos intermetálicos Pt-M em solução de H_2SO_4 0,15 mol/L.

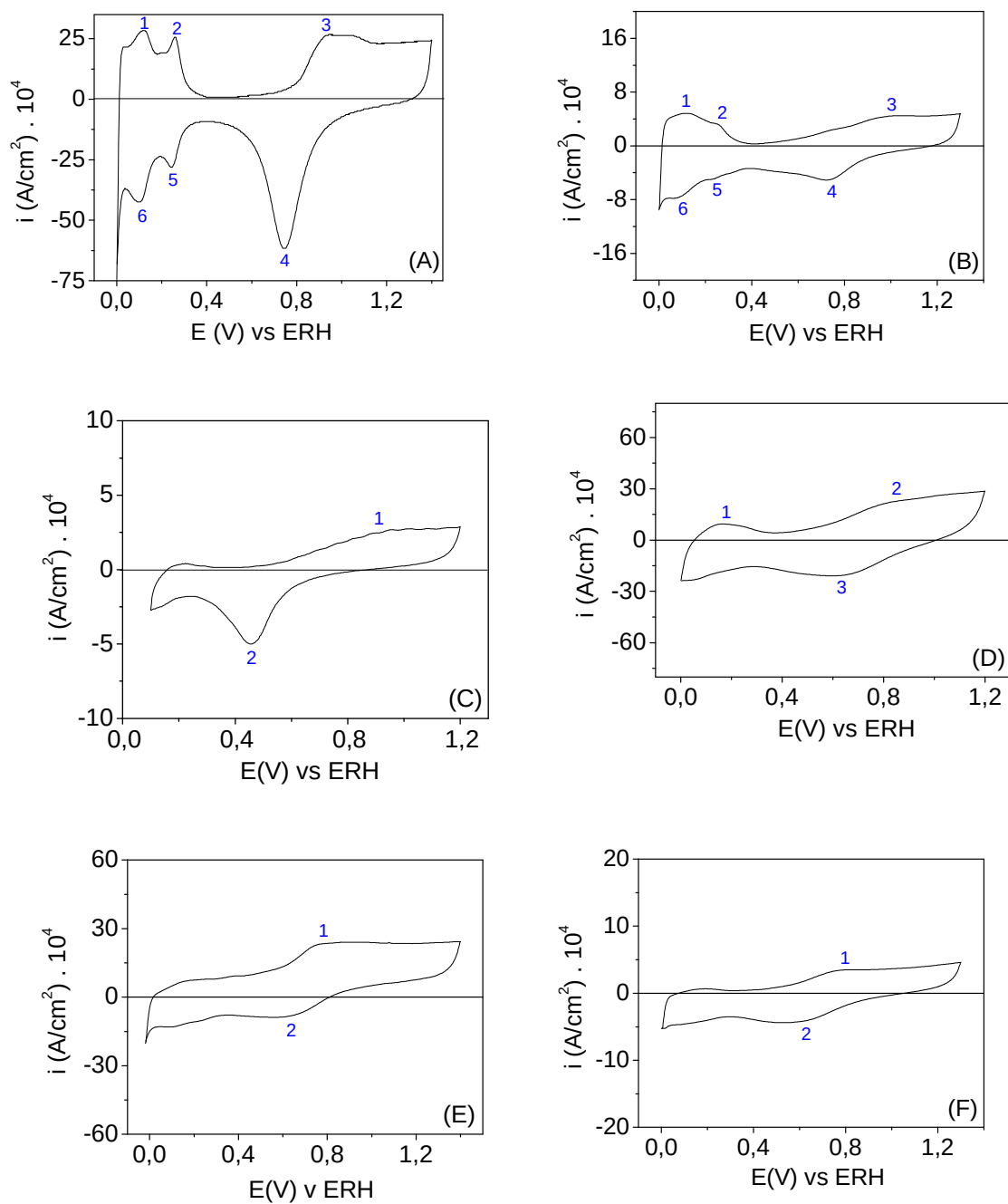
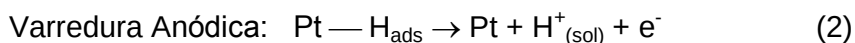
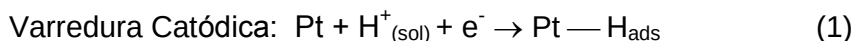


Figura 9: Voltamogramas cíclicos da (A) Pt e dos intermetálicos (B) PtMn; (C) PtMo; (D) PtPb; (E) PtSb e (F) PtSn, em H_2SO_4 0,15 mol/L a temperatura ambiente ($\nu = 50 \text{ mV/s}$).

Na Figura 9A, que representa a platina pura, notamos uma região que corresponde à faixa de potenciais entre 0 e 0,4 V versus ERH, denominada de região do hidrogênio, onde ocorrem os processos de adsorção de hidrogênio, formado pela redução dos íons H^+ presentes na solução (varredura catódica) e de oxidação do hidrogênio atômico adsorvido (varredura anódica).



Estes processos são reversíveis, uma vez que a quantidade de carga envolvida nas varreduras catódicas e anódicas são idênticas. Os picos reversíveis nesta região correspondem à adsorção-dessorção de hidrogênio sobre a primeira monocamada de átomos de platina. Os demais picos que aparecem, estão relacionados com o fato de que várias orientações cristalográficas da platina são expostas ao meio reacional e cada qual apresenta uma energia de adsorção de hidrogênio distinta. A região com faixa de potencial entre 0,4 e 0,8 V versus ERH (na varredura anódica), consiste de processos não faradáicos em que o eletrodo é idealmente polarizável, apresentando somente corrente capacitiva originária da carga da dupla camada. Como não há transferência de carga entre o eletrodo e o meio eletrolítico, a resposta voltamétrica é de corrente constante. A região que ocorre no intervalo entre 0,8 e 1,4 V versus ERH relaciona-se ao processo de oxidação da Platina, seguido da dissociação da água e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo com posterior dessorção na varredura catódica (Ticianelli e Gonzalez, 1998).

Através da Figura 9B podemos notar que o intermetálico PtMn mostrou processos que podem ser atribuídos à adsorção/dessorção de hidrogênio, no intervalo de potenciais de 0 a 0,3 V, semelhantes àqueles observados para a superfície de Pt pura, mas sem a mesma definição de picos. Apesar dessa semelhança com a superfície de Pt, deve ser salientado que a análise desta superfície por Difração de Raios-X e por Microscopia Eletrônica de Varredura, resultou na identificação da fase PtMn (Sistema Tetragonal, grupo P4/mmm (123)) com uma composição atômica de $49,55 \pm 1,03\%$ de Pt e $50,45 \pm 1,03$ de Mn na superfície do material

Na Figura 9D, onde está representado o PtPb, notamos que os picos de oxidação de hidrogênio, tanto na varredura anódica como na catódica, estão menos definidos, porém ainda estão visíveis, ao contrário do que ocorre para o PtMo, PtSb e PtSn, Figuras 9C, 9E e 9F onde os picos se tornam imperceptíveis, ou seja, não apresentaram a mesma característica em relação à região do hidrogênio, exibindo somente os picos de oxidação e redução da superfície eletródica.

A partir do experimento que deu origem aos gráficos apresentados nesta figura, pode-se verificar que os materiais eletródicos desenvolvidos apresentaram uma ótima estabilidade nas condições onde foi realizada a ciclagem de potenciais e nenhuma deterioração da superfície ou aumento significativo das correntes envolvidas foram observados mesmo após serem realizados 20 ciclos nos intervalos de potenciais indicados. Observou-se também que mesmo antes de completos os 20 ciclos, os eletrodos apresentavam comportamento voltamétrico reprodutível.

A análise quantitativa obtida na varredura anódica dos voltamogramas de Pt e dos intermetálicos em ácido sulfúrico, Figura 9, são mostrados na Tabela 4, a seguir.

Tabela 4: Potenciais de oxidação e densidades de corrente para os materiais intermetálicos investigados em solução de H_2SO_4 0,15 mol/L.

Intermetálicos	E_p (V) vs. ERH	i_p (mA/cm ²)
Pt	0,96	2,63
PtMn	1,03	0,43
PtMo	1,02	0,27
PtPb	0,93	2,40
PtSb	0,85	2,37
PtSn	0,82	0,34

* E_p (potencial de pico de oxidação) e i_p (densidade de corrente de pico de oxidação na varredura direta) medida no Pico 3 para Pt e PtMn, no Pico 1 para PtMo, PtSb e PtSn e no Pico 2 para PtPb.

A partir dos dados reunidos na Tabela 4 podem ser considerados como promissores os materiais eletródicos PtPb, PtSb e PtSn que apresentam picos de oxidação, obtidos a partir dos Picos 2, 1 e 1, respectivamente 30 mV, 110mV e 140mV para valores menos positivos do que o potencial de pico de oxidação da Pt, sendo assim, a produção de óxidos ocorrerá em menores potenciais. Neste ponto de vista, num processo de oxidação com a presença de CO como intermediário/produto (quando um combustível orgânico é empregado) ou então com CO como impureza (quando o hidrogênio empregado como combustível é obtido através de reforma catalítica de derivados da biomassa), existirá a possibilidade deste bloqueador superficial ser oxidado em potenciais menos positivos do que é observado para Pt.

Com a finalidade de verificar se os metais constituintes dos intermetálicos estavam presentes ou não na solução, foram realizados ensaios de Espectrofotometria de Absorção Atômica. Utilizando uma solução de H_2SO_4 0,15 mol/L iniciou-se a caracterização eletroquímica dos intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn através da técnica de voltametria cíclica. Para cada intermetálico foram realizados 100 ciclos a uma velocidade de varredura de 100 mV/s. Após a realização dos experimentos eletroquímicos, as soluções eletrolíticas de ácido sulfúrico de cada intermetálico foram armazenadas em recipientes limpos para posterior análise em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica.

Na Figura 10, são mostradas as curvas obtidas a partir deste ensaio de absorção atômica e na Tabela 5 verifica-se os resultados quantitativos destas análises.

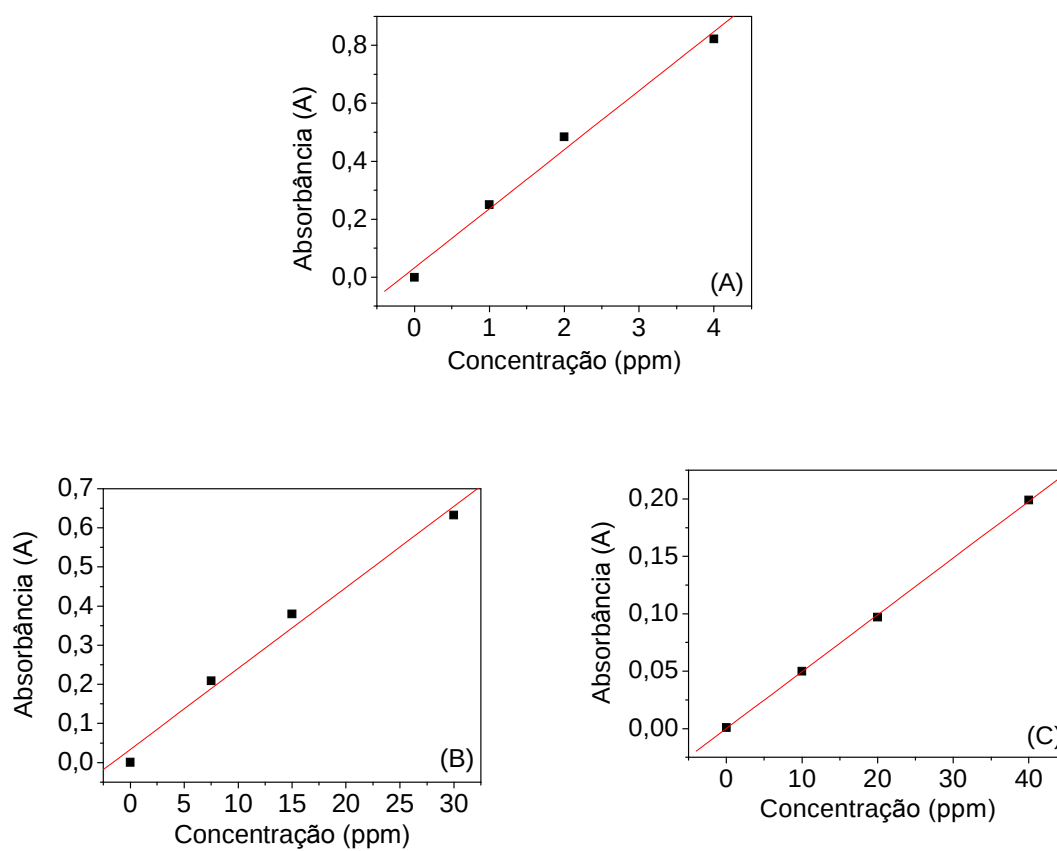


Figura 10: Curvas obtidas através dos ensaios de absorção atômica para (A) Mn, (B) Sb e (C) Sn.

Tabela 5: Resultados das análises de Absorção Atômica.

Metais	Quantidade dos metais em 600 mL da solução eletrolítica (ppm)
Mn	0,048 ± 0,002 ¹
Sb	0,240 ± 0,012
Sn	Não detectado

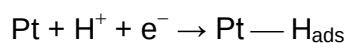
De acordo com os resultados mostrados acima, percebe-se a mínima ou nula presença de metais de transição, participantes da fase intermetálica, na solução eletrolítica, depois de realizados 100 ciclos. Constatando-se assim, que os intermetálicos estudados possuem uma ótima estabilidade físico-química frente ao número de ciclos realizados, mostrando, além disso, uma grande possibilidade na utilização dos mesmos em sistemas reais.

¹ Desvio padrão de ± 5% obtido pelo Espectrofotômetro de Absorção Atômica.

4.5 Cálculo da Área Ativa

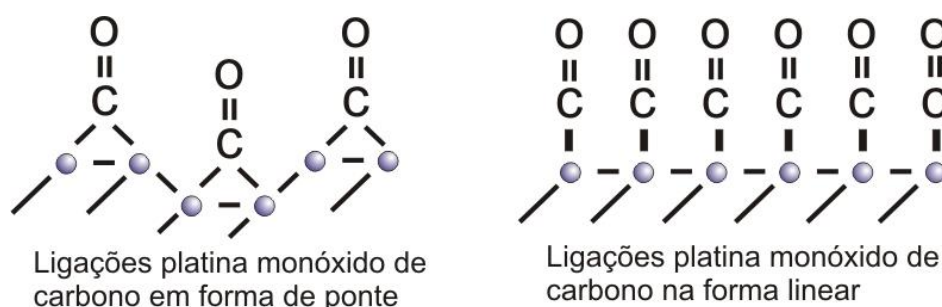
A diferença observada quando se consideram os resultados obtidos dividindo-se os valores de corrente pela área geométrica ou pela área real pode ser explicada levando-se em conta que, no primeiro caso, se obtêm informações de desempenho, apenas aparente. Já ao dividirem-se os valores de corrente pela área real do eletrodo, as informações obtidas referem-se à atividade intrínseca do eletrodo, ou seja, o desempenho real. A atividade aparente 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 maior eficiência (Profeti et al., 2005).

Através do perfil voltamétrico obtido para a superfície de Pt, em solução de H_2SO_4 0,15 mol/L foi possível o cálculo da área ativa da platina, através da carga de adsorção de hidrogênio atômico formado a partir da redução de H^+ :



A partir da carga total circulada, que corresponde a $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, e é obtida pela área abaixo da região de oxidação do hidrogênio na varredura anódica, e sabendo que o grau de recobrimento de hidrogênio tende a um na medida em que o potencial reversível da reação de desprendimento de hidrogênio é próximo de 0 V versus ERH (Breiter et al., 1956), encontrou-se uma área ativa para a Pt de aproximadamente $0,032 \text{ cm}^2$. Dessa forma utilizou-se essa área ativa em todos os cálculos referentes à oxidação do ácido fórmico e do metanol sobre a platina.

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) in situ, permitiu a investigação dos processos de oxidação que ocorrem na superfície dos materiais (Iwasita e Nart, 1997). Através das medidas de FTIR, realizadas por outro membro deste grupo de pesquisa, sobre a fase intermetálica PtSb, foi possível obter a forma na qual o monóxido de carbono se adsorve sobre a sua superfície. Sabe-se que existem duas possibilidades: adsorção em ponte ou linear.



Através do espectro obtido deste material observou-se uma banda de adsorção de monóxido de carbono na forma linear. Dessa forma pode-se dizer que o CO se oxidou sobre o PtSb envolvendo apenas um sítio de Pt, sendo possível o cálculo da área ativa do eletrodo de PtSb através da carga de oxidação do CO obtida do stripping. A partir da carga total obtida pela área abaixo da região de oxidação do CO na varredura anódica, e sabendo-se que $420\mu\text{C}$ equivale a 1 cm^2 (Camara et al., 2004), calculou-se a área ativa para o PtSb, que foi de aproximadamente $0,22\text{ cm}^2$. As áreas ativas dos demais intermetálicos, exceto o PtMo^2 , foram obtidas pela comparação da rugosidade dos mesmos em relação ao PtSb, encontrando-se a área de $0,14\text{ cm}^2$ para o PtMn, $0,38\text{ cm}^2$ para PtPb e $0,082\text{ cm}^2$ para PtSn.

² O intermetálico PtMo ainda não foi submetido às medidas de STM e por isso sua rugosidade não foi obtida.

Os valores das rugosidades foram determinados, através da técnica de Microscopia de Tunelamento de Elétrons (STM), usando um microscópio comercial Pico SPM – Molecular Imaging Co. Os dados de STM foram obtidos por outro membro deste grupo de pesquisa e não fazem parte do escopo deste trabalho.

As áreas ativas foram utilizadas em todos os cálculos referentes à oxidação do ácido fórmico e do metanol sobre os intermetálicos, exceto para o PtMo, onde foi utilizada a área geométrica.

4.5 Técnicas Eletroquímicas

4.5.1 Voltametria Cíclica

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma célula eletroquímica. O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente versus potencial, obtida, é chamada de voltamograma. Os primeiros estudos voltamétricos foram feitos por Heyrovsky e Kuceras em 1922 usando um eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho e como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado. Nesta técnica realiza-se a varredura de potencial direta e inversa em vários ciclos sucessivos observando-se os picos catódicos e anódicos da espécie eletroativa (Bard, 1980).

Os estudos de voltametria cíclica foram realizados tanto na oxidação do ácido fórmico (Merck, p.a.) quanto do metanol (Merck, p.a.) 0,15 mol/L em ácido sulfúrico (Merck, 96%, Suprapur) 0,15 mol/L, a temperatura ambiente. A célula utilizada foi de três eletrodos, eletrodo de trabalho, onde é aplicado o potencial; eletrodo de referência de hidrogênio (ERH) e o eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo de platina que assegura o sistema potenciostático. A técnica de Voltametria Cíclica (VC) foi executada utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato EGG&PAR modelo 283, através do software M270.

4.5.2 Eletrodo de Disco Rotatório

O estudo cinético da reação de oxidação do ácido fórmico e do metanol em meio ácido foi realizado através da técnica de Eletrodo de Disco Rotatório com varredura linear (RDE), pois este é um dos melhores métodos para se obter um transporte de massa eficiente, de maneira altamente reprodutível. A característica mais importante do RDE é que ele age como "uma superfície uniformemente acessível", ou seja, a taxa do transporte de massa à superfície é uniforme. Isto não se torna evidente pelo fato da velocidade linear dos pontos na superfície aumentarem com a distância do centro da rotação. A outra propriedade importante do disco rotatório é que o fluxo da solução em torno dele é laminar até taxas elevadas de rotação (Gileadi, 1993).

As velocidades de transporte de massa e, portanto, as densidades de corrente de limite difusional para um RDE a partir de um fluxo laminar, podem ser descritas matematicamente pela equação de Levich em função da velocidade de rotação do eletrodo, ω (rpm) (Gileadi, 1993).

$$i_d = 0.20nFD^{2/3}\nu^{-1/6}c_0\omega^{1/2} = Bc_0\omega^{1/2} \quad [1]$$

onde F é a constante de Faraday, D é coeficiente de difusão, n é o número de elétrons, ν é a viscosidade cinemática do eletrólito e c_0 é a solubilidade.

A densidade de corrente total, quando se tem um processo controlado tanto por ativação (transferência de carga) quanto por difusão (transporte de massa), pode ser obtida pela soma das densidades de corrente cinética, i_k e difusional, i_d , da seguinte forma (Gileadi, 1993).

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_d} + \frac{1}{i_k} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B.c_0\omega^{-1/2}} \quad [2]$$

Com a Equação 2 foi possível, para um valor de potencial fixo, construir os gráfico de Koutecky - Levich ($1/i$ versus $\omega^{-1/2}$) tanto para ácido fórmico quanto para metanol e obter uma reta cujo coeficiente linear corresponde ao inverso da densidade de corrente puramente cinética, e o coeficiente angular corresponde a $B.c_0$.

Essas medidas eletroquímicas foram conduzidas sobre a superfície da Pt pura ou das fases intermetálicas estáveis Pt-M (M= Mn, Mo, Pb, Sb e Sn), em solução de H_2SO_4 (Merck, 96%, Suprapur) na concentração 0,15 mol/L + ácido fórmico ou metanol 0,15 mol/L. Todas as medidas foram realizadas através da varredura linear dentro do intervalo de potenciais de 0 a 1,0 V em diferentes velocidades de rotação (de 1000 a 3000 rpm) a temperatura ambiente. Esta técnica de Eletrodo de Disco Rotatório (RDE) foi executada utilizando-se um sistema rotatório Pine Instruments acoplado ao equipamento utilizado na técnica de voltametria cíclica. Antes da realização das medidas, a solução foi deaerada por borbulhamento de gás nitrogênio (White Martins, 5.0), durante quinze minutos para retirada de todo oxigênio.

4.5.3 Cronoamperometria

A cronoamperometria mede a corrente elétrica em função do tempo de aplicação de um determinado pulso de potencial. As características da corrente medida estão relacionadas tanto com a largura do pulso quanto com o degrau de potencial que é aplicado no eletrodo para promover o processo faradáico.

Para a realização desses experimentos fixou-se um valor de potencial de forma instantânea, com o auxílio de um potenciostato e observou-se o comportamento da corrente em função do tempo. Após a realização de alguns experimentos teste, chegou-se a um intervalo de tempo de 600s para que houvesse uma estabilização no valor da corrente. Os valores lidos em 600s foram então utilizados para a construção das curvas $i \times E$. As medidas de cronoamperometria foram realizadas em soluções de 0,15 mol/L de H_2SO_4 na presença de 0,15 mol/L de ácido fórmico ou metanol para os catalisadores de Pt, PtMn, PtMo, PtPb, PtSb e PtSn.

4.5.4 Espectrometria de Massa Eletroquímica Diferencial

A técnica de Espectrometria de Massa Eletroquímica Diferencial (DEMS) inicialmente desenvolvida por Bruckenstein (Bruckenstein et al., 1973) e depois, aperfeiçoada por Heitbaum (Wolter et al., 1984) apresenta a grande vantagem da detecção on-line dos produtos gasosos ou voláteis produzidos na interface eletródica. O tempo necessário para a descoberta de espécies no espectrômetro de massa é muito pequeno e permite realizar o experimento a varreduras lentas de potencial (5 mV/s), fornecendo dados de espécies formadas em cada potencial em tempo real. A aplicação do referido método espectroscópico contribuiu fortemente para a identificação de intermediários e produtos de reações de eletrodo, auxiliando na investigação dos mecanismos de oxidação eletrocatalítica de moléculas orgânicas pequenas.

A técnica de DEMS foi utilizada para determinar a produção de CO e CO₂ na oxidação de ácido fórmico e CO, CO₂, formaldeído, ácido fórmico e metil-formiato na oxidação de metanol. A configuração do equipamento, mostrada na Figura 11, permite manter um vácuo abaixo de $3 \cdot 10^{-5}$ mbar ($2,25 \cdot 10^{-5}$ Torr) na câmara de quadrupole com uma bomba turbomolecular de 60 L/s. O quadrupole do espectro de massa (Prisma 200 M) com fonte de íon RGA (Pfeiffer Vacuum) foi conectado para a câmara de análise com um detector SEM/Faraday que era usado para separação e detecção da massa. A câmara de análise foi bombeada a 60 L/s com uma bomba turbomolecular (Pfeiffer) e uma bomba seca. A varredura de potencial utilizada para a realização das medidas foi de 2 mV/s, com fluxo dinâmico de 3,6 mL/h, eletrodo de referência Ag/AgCl KCl 1 mol/L, contra-eletrodo de platina.

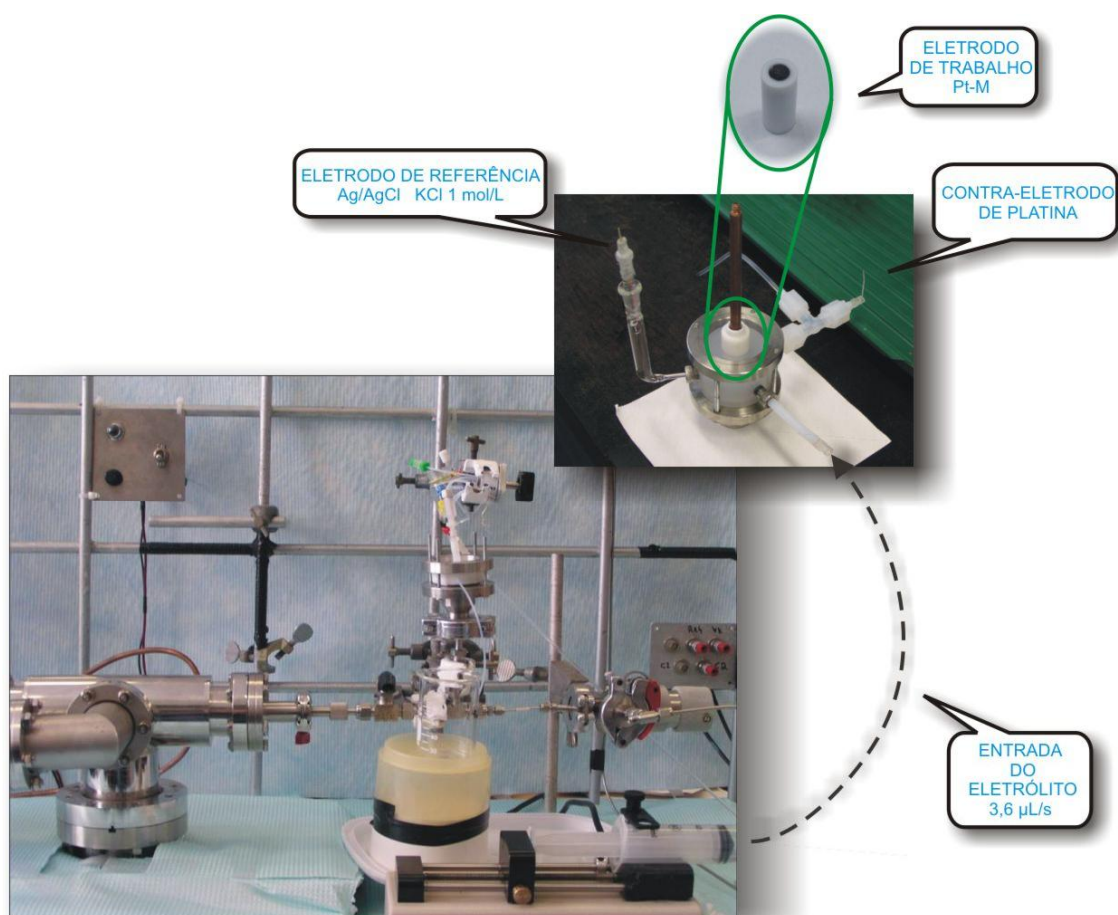


Figura 11: Equipamento utilizado na realização dos experimentos de DEMS.

5 RESULTADOS e DISCUSSÃO

5.1 Ácido Fórmico

5.1.1 Voltametria Cíclica

A Figura 12 apresenta o perfil voltamétrico para a oxidação do ácido fórmico nas superfícies eletródicas de Pt e Pt-M. O estudo sobre a superfície de platina policristalina foi realizado para fins de comparação da atividade eletrocatalítica da mesma com os compostos intermetálicos ordenados e estáveis. Na Figura 12A é apresentado o perfil do eletrodo de Pt, com potencial de início da oxidação, na varredura anódica, em torno de + 0,3 V.

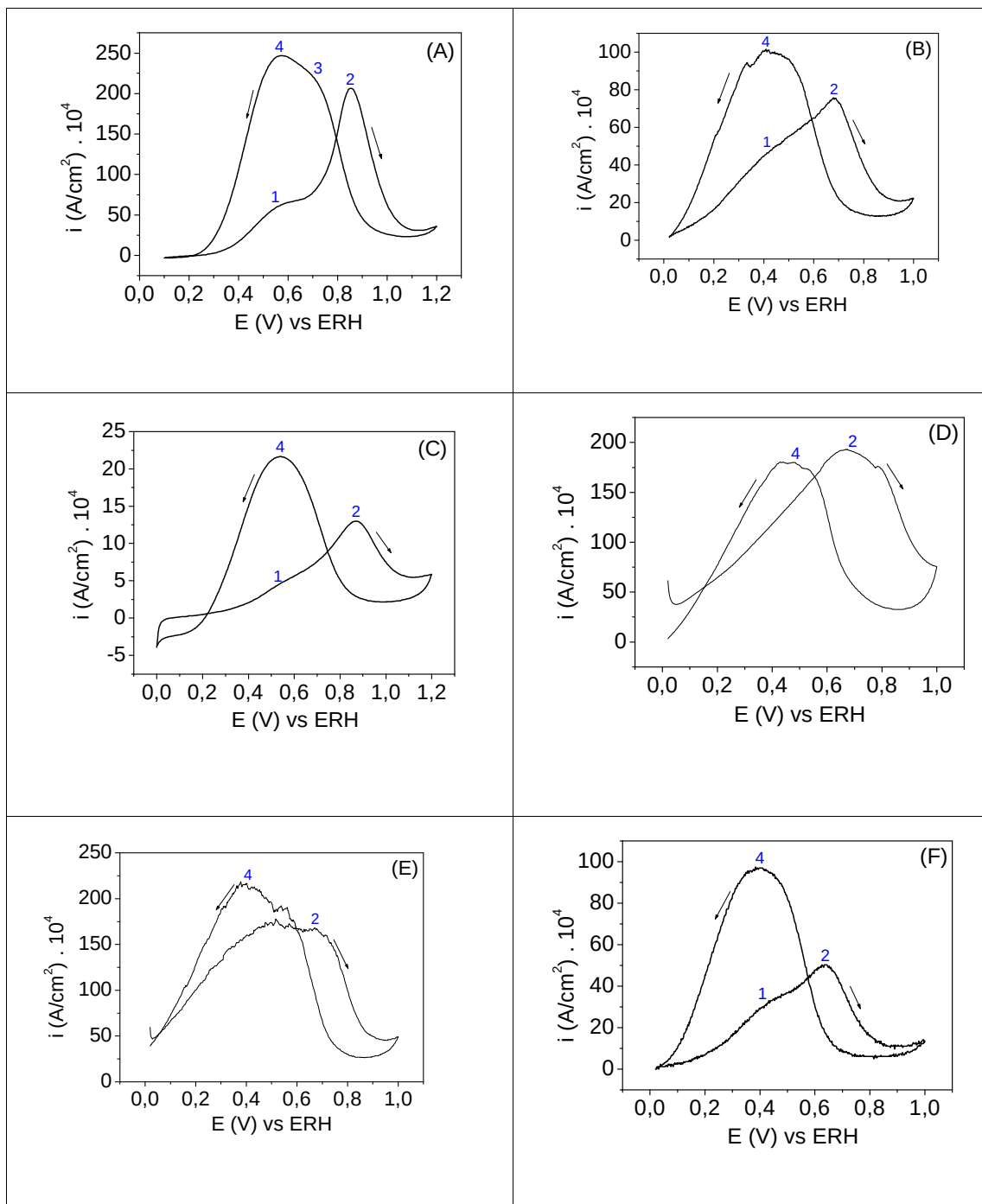


Figura 12: Voltamogramas cíclico obtidos para (A) Pt, (B) PtMn, (C) PtMo, (D) PtPb, (E) PtSb e (F) PtSn em solução 0,15 mol/L de ácido sulfúrico + 0,15 mol/L de ácido fórmico (velocidade de varredura de 10 mV/s).

Para a oxidação do ácido fórmico sobre a superfície de Pt (Figura 12A), observam-se dois picos na varredura anódica: o Pico 1 em 0,6 V, semelhante a um ombro e o Pico 2 em 0,85 V. Na varredura catódica, temos também dois picos: o Pico 3 em 0,71 V e o Pico 4 em 0,57 V, sendo o Pico 3, semelhante a um ombro. De acordo com os dados encontrados na literatura (Kita e Katagiri, 1987; Okamoto e Tanaka, 1993; Okamoto et al., 2004), com o aumento no potencial, o Pico 1 aparece devido à reação de oxidação do ácido fórmico (caminho direto), no entanto, devido à adsorção de intermediários, provavelmente CO, a corrente sofre uma pequena diminuição. O Pico 2 aparece devido à oxidação do CO adsorvido (caminho indireto), produzindo CO₂ e um sítio de platina livre, onde o ácido fórmico será oxidado (caminho direto). Com a inversão do potencial, o Pico 3 aparece, devido a ativação dos sítios superficiais pela redução dos óxidos de platina e/ou hidróxidos. O Pico 4, provavelmente aparece devido a dessorção de intermediários ainda não identificados ou devido ao rearranjo da superfície e então devido a diminuição na velocidade de oxidação e ao aumento na velocidade de formação do CO adsorvido.

Em relação aos intermetálicos, apenas o PtMn, PtMo e PtSn apresentaram o Pico 1, bem definido, sugerindo que a oxidação do ácido fórmico via caminho direto esteja ocorrendo sobre esses materiais da mesma forma que ocorre sobre a Pt. Contudo não se deve descartar a possibilidade deste processo estar ocorrendo sobre todos os intermetálicos. Em todos os intermetálicos há a presença dos Picos 2 e 4, correspondentes, segundo a análise feita para a platina, aos processos de oxidação do monóxido de carbono e dessorção de intermediários.

Através das voltametrias cíclicas é possível notar que, todos os intermetálicos apresentaram um deslocamento do potencial de início da oxidação, para valores menos positivos, sugerindo uma menor energia necessária para a oxidação do combustível sobre esses materiais. Em relação à densidade de corrente de pico, todos os eletrodos apresentaram valores menores se comparados ao eletrodo de Pt, mostrando assim, comparativamente, que há uma significativa diferença na atividade eletrocatalítica desses materiais em relação à platina pura.

Os dados quantitativos dos voltamogramas são apresentados na Tabela 6, sendo que o i_p e o E_p foram medidos no Pico 2 da Pt e dos intermetálicos. É possível observar que o potencial de início da oxidação (“onset potential”, OP), apresenta um deslocamento para valores menos positivos em relação a platina, cerca de 200 mV. Este comportamento confirma a contribuição da presença de Mn, Mo, Pb, Sb e Sn nas fases intermetálicas, para o aumento da atividade catalítica dos eletrodos.

Tabela 6: Parâmetros eletroquímicos obtidos para a oxidação do ácido fórmico (varredura anódica) sobre as superfícies de Pt e Pt-M em meio ácido.

Intermetálicos	OP (V) vs. ERH	i_p (mA/cm ²)	E_p (V) vs. ERH	$i_{0,45\text{ V}}$ (mA/cm ²)
Pt	0,30	20,60	0,87	3,20
PtMn	0,22	7,56	0,69	5,05
PtMo	0,22	1,29	0,87	0,28
PtPb	0,15	19,24	0,67	13,4
PtSb	0,10	16,58	0,67	16,8
PtSn	0,20	4,97	0,63	3,39

* OP (“onset potential”); i_p (densidade de corrente de pico de oxidação na varredura direta) medida no Pico 2; E_p (potencial de pico de oxidação) e $i_{0,45\text{ V}}$ (densidade de corrente) medida para o potencial fixo de 0,45 V.

Todos os voltamogramas registrados na Figura 12 referem-se ao último ciclo de uma série de vinte, em que todos os sistemas foram submetidos e que corresponderam a um estado estacionário. Deve ser salientado que para a oxidação do ácido fórmico sobre os materiais PtMn e PtSb (Figura 13) houve uma diminuição na corrente registrada para o processo de oxidação nas varreduras anódica e catódica, sugerindo que algum tipo de bloqueio e/ou desativação da superfície eletródica deva estar ocorrendo com o decorrer da reação.

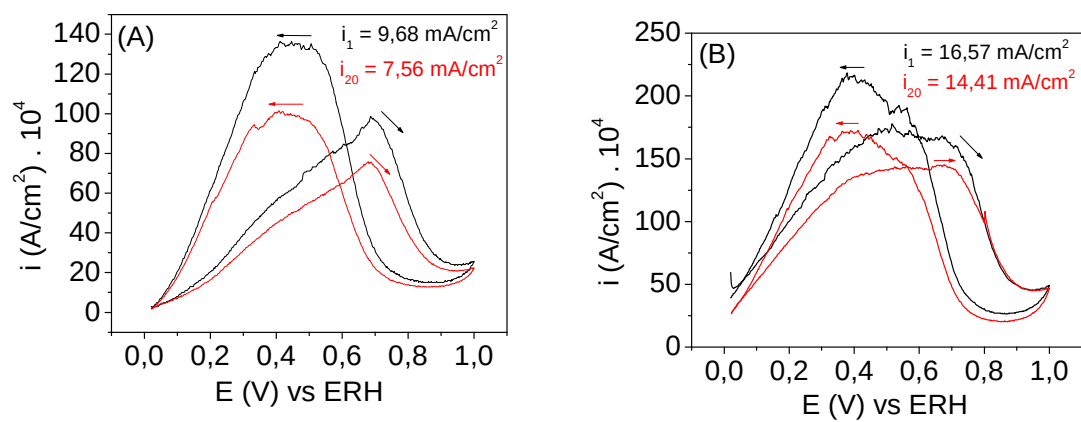


Figura 13: Voltamogramas cíclicos obtidos para (A) PtMn e (B) PtSb na solução de H_2SO_4 0,15 mol/L + HCOOH 0,15 mol/L. Temperatura ambiente ($v = 10 \text{ mV/s}$).

Esse tipo de bloqueio superficial tem sido muito bem esclarecido para a superfície de Pt e é devido à adsorção irreversível de CO que é gerado tanto como produto quanto como intermediário na reação de oxidação do ácido fórmico (Vijayaraghavan et al., 2003; Zhdanov e Kasemo, 2003). Supõe-se que um fenômeno semelhante esteja ocorrendo sobre a superfície dos intermetálicos PtMn e PtSb.

Para todos os outros materiais avaliados foi observado um significativo aumento na corrente de oxidação do ácido fórmico, Figura 14.

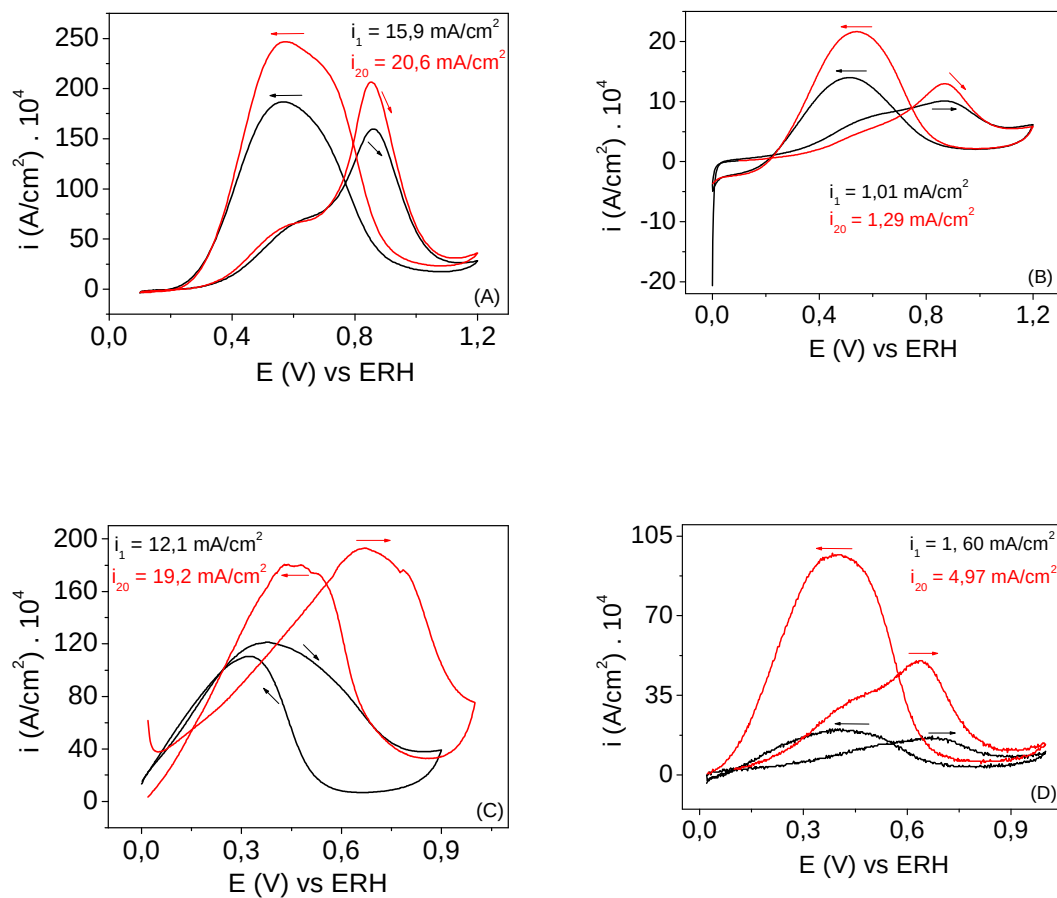


Figura 14: Voltamogramas cíclicos obtidos para (A) Pt, (B) PtMo, (C) PtPb e (D) PtSn na solução de H_2SO_4 0,15 mol/L + HCOOH 0,15 mol/L. Temperatura ambiente ($v = 10 \text{ mV/s}$).

Através da Figura 14 é possível sugerir que, caso a oxidação do ácido fórmico ocorra de forma a gerar CO, os materiais PtMo, PtPb e PtSn não exibem qualquer tipo de bloqueio ou desativação superficial, o que os qualifica como promissores materiais, com menor susceptibilidade ao envenenamento por intermediários da reação em questão. Acredita-se que para esses materiais, o deslocamento do potencial de início da oxidação para valores menos positivos e o aumento da densidade de corrente, estão relacionados aos efeitos eletrônicos, já que a formação dos compostos intermetálicos ordenados e estáveis leva a uma configuração eletrônica superficial distinta dos metais puros, fazendo com que haja uma variação na adsorção do ácido fórmico sobre as superfícies dos intermetálicos.

Para esclarecer melhor a influência do potencial de início de oxidação (“onset potential”³), que é relacionado à energia necessária para que o processo de oxidação ocorra sobre a superfície, foi estudado o “onset potential” na oxidação do ácido fórmico sobre a Pt e os intermetálicos em função da variação da concentração do HCOOH (Figura 15, a seguir), medido em uma corrente de 10 μ A.

Quantitativamente já foi verificado, na concentração de 0,15 mol/L, que o “onset potential” apresenta um deslocamento para valores menos positivos, cerca de 200 mV se comparados a platina, sugerindo uma menor energia necessária para que a oxidação ocorra sobre esses intermetálicos.

³ O parâmetro “onset potential” refere-se ao potencial onde se inicia a oxidação do combustível (normalmente medido de forma arbitrária para uma dada densidade de corrente). É desejável que o combustível apresente um valor de “onset potential” menos positivos, o que em outras palavras significa menor energia necessária para iniciar-se a oxidação.

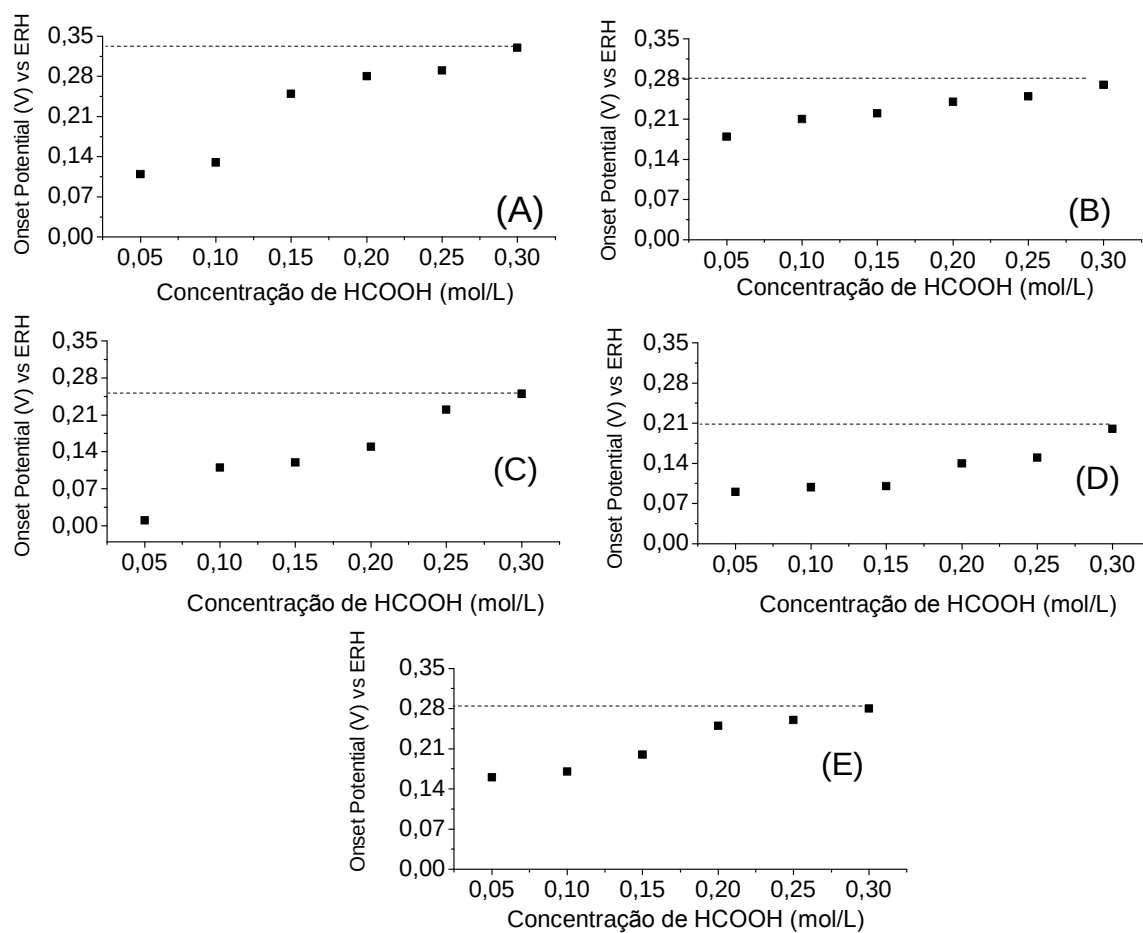


Figura 15: Dependência do “onset potential” (medido a 10 μ A) em relação à concentração de ácido fórmico para (A) Pt, (B) PtMn, (C) PtPb, (D) PtSb e (E) PtSn.

É possível notar que ocorre, inicialmente, um deslocamento aproximadamente linear do potencial de início da oxidação para valores mais positivos, quando a concentração de ácido fórmico aumenta e, em concentrações mais elevadas é observada uma diminuição dessa dependência. Se o deslocamento está ocorrendo para valores mais positivos, significa que, com o aumento da concentração, ou seja, aumento de espécies na solução e conseqüente aumento de intermediários/produtos da reação, será necessário uma maior energia para que a oxidação ocorra.

No entanto, ao fazer uma comparação dos potenciais de início de oxidação, na Pt e nos intermetálicos na concentração de 0,30 mol/L é possível notar que há um deslocamento para valores menos positivo em relação a Pt, cerca de 130 mV, apresentando uma menor energia necessária para a oxidação do combustível sobre esses intermetálicos, nesta concentração.

A partir destes estudos fica constatado que o aumento da concentração não está influenciando na capacidade que esses intermetálicos apresentaram para oxidar o combustível em potenciais de início de oxidação menores. Tanto na concentração de 0,15 mol/L (Tabela 6) como na de 0,30 mol/L (Figura 15), há um deslocamento do “onset potential” para valores menos positivos, demonstrando que todos os intermetálicos, se comparados com a platina, necessitam de uma menor energia para que o processo de oxidação ocorra, mesmo em concentrações elevadas, que é usualmente empregada em sistemas reais.

A Figura 16 a seguir, apresenta a influência da concentração de ácido fórmico na densidade de corrente de pico.

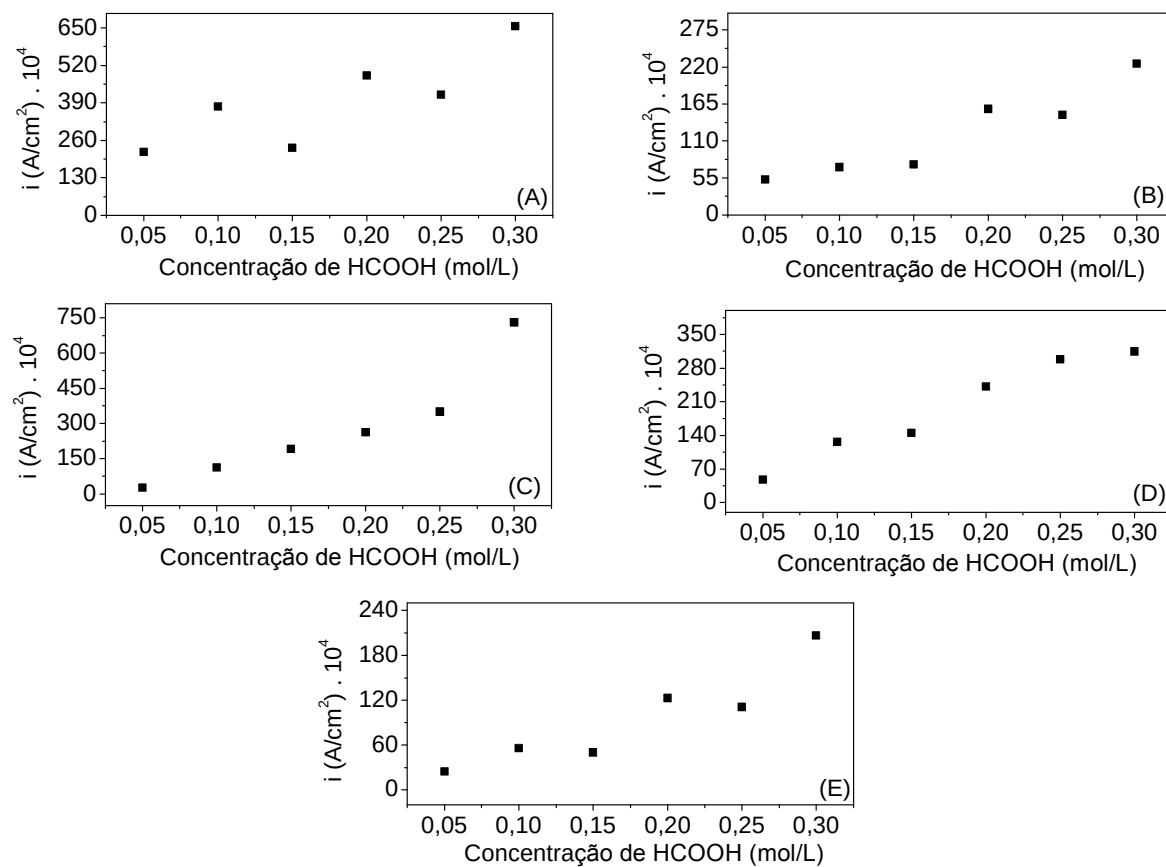


Figura 16: Influência da concentração de ácido fórmico na densidade de corrente de pico para (A) Pt, (B) PtMn, (C) PtPb, (D) PtSb e (E) PtSn.

Na Figura 16 é possível notar que a Pt e o intermetálico PtPb, apresentaram os maiores valores de densidade de corrente de pico na concentração de 0,30 mol/L de ácido fórmico. Pode-se observar que, todos os intermetálicos apresentaram um deslocamento, próximo de uma linearidade, com o aumento da concentração, gerando assim um aumento significativo na densidade de corrente. Sabe-se que o aumento na quantidade de ácido fórmico, gera um aumento de espécies em solução, o que poderia causar um bloqueio da superfície, no entanto, a densidade de corrente aumenta, mostrando novamente que o aumento da concentração não inibe a reação de oxidação do ácido fórmico.

Através dos voltamogramas cíclicos obtidos a diferentes velocidades de varredura (5, 10, 20, 50, 100, 200 e 500 mV/s) durante a oxidação de ácido fórmico (0,15 mol/L) sobre Pt policristalina, PtMn, PtPb, PtSb e PtSn em solução de H_2SO_4 0,15 mol/L, foi construído os gráficos da influência dessas velocidades na densidade de corrente de pico anódico, Figura 17.

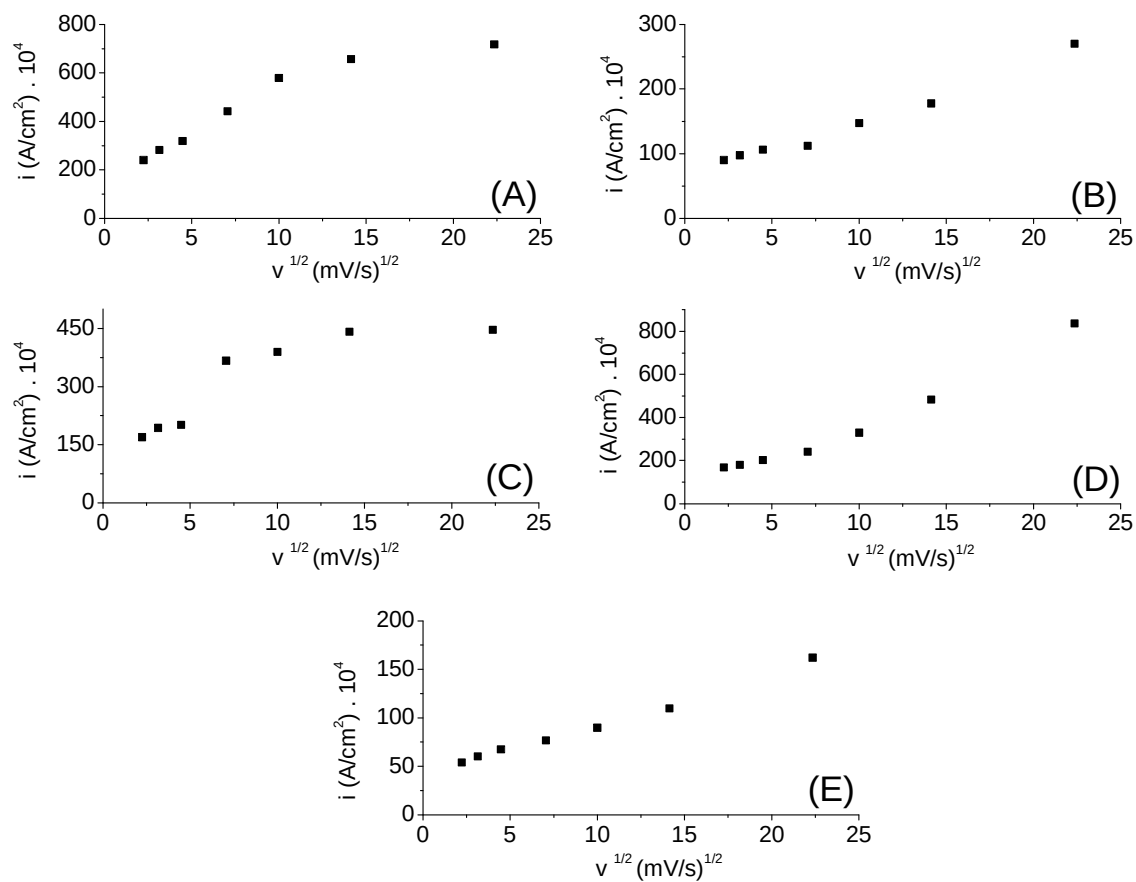


Figura 17: Influência da velocidade de varredura na densidade de corrente de pico para 0,15 mol/L de ácido fórmico + 0,15 mol/L de ácido sulfúrico para (A) Pt, (B) PtMn, (C) PtPb, (D) PtSb e (E) PtSn.

A análise dos gráficos mostrou que nas velocidades de 5, 10 e 20 mV/s a Pt e os intermetálicos não apresentaram uma variação significativa nas densidades de corrente, no entanto, a partir de 50 mV/s as densidades de corrente aumentam com o aumento da velocidade de varredura. Como a densidade de corrente de pico não é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura, é possível afirmar que não há um controle difusional.

Com os estudos de caracterização eletroquímica, foi possível observar que todos os intermetálicos analisados apresentaram um deslocamento do potencial de início de oxidação para valores menos positivos, em relação a platina, indicando assim uma menor energia necessária para que o processo de oxidação do ácido fórmico ocorra sobre essas superfícies. No entanto, os intermetálicos PtMn e PtSb apresentaram uma diminuição na densidade de corrente de pico com o decorrer dos ciclos, sugerindo que algum tipo de bloqueio e/ou desativação da superfície eletródica deva estar ocorrendo com o decorrer da reação. A partir dos estudos da influência da concentração do ácido fórmico ficou constatado que o aumento da concentração não influencia na capacidade que esses intermetálicos apresentaram para oxidar o combustível em potenciais de início de oxidação menores se comparado a platina e também não inibe a reação de oxidação do ácido fórmico, pelo fato das densidades de corrente aumentar com o aumento da concentração. E finalmente, os estudos da influência da velocidade de varredura, confirmaram que o aumento da velocidade gera um aumento na densidade de corrente.

5.1.2 Eletrodo de Disco Rotatório

Para otimizar os estudos da cinética da oxidação do ácido fórmico nos compostos intermetálicos ordenados e estáveis Pt-M, foram realizados ensaios utilizando a técnica de Eletrodo de Disco Rotatório (RDE). Nestes estudos foi varrido o potencial (a 20 mV/s) de 0,1 até 0,9 V (dependendo do material), nas velocidades de rotação (de 1000 a 3000 rpm), Figura 18.

Inicialmente os estudos de RDE foram realizados entre as velocidades de 100 a 3000 rpm, no entanto, não foi possível obter resultados em velocidades de rotação abaixo de 1000 rpm, sendo assim foi escolhida a faixa de velocidades de rotação entre 1000 e 3000 rpm. Segundo Gateiger (Gateiger et al., 1995b), a não obtenção de bons resultados ocorre devido a pequenos desvios na corrente limite difusional definida em um RDE nas velocidades mais baixas de rotação, sendo dificultada a obtenção de resultados satisfatórios nessas condições.

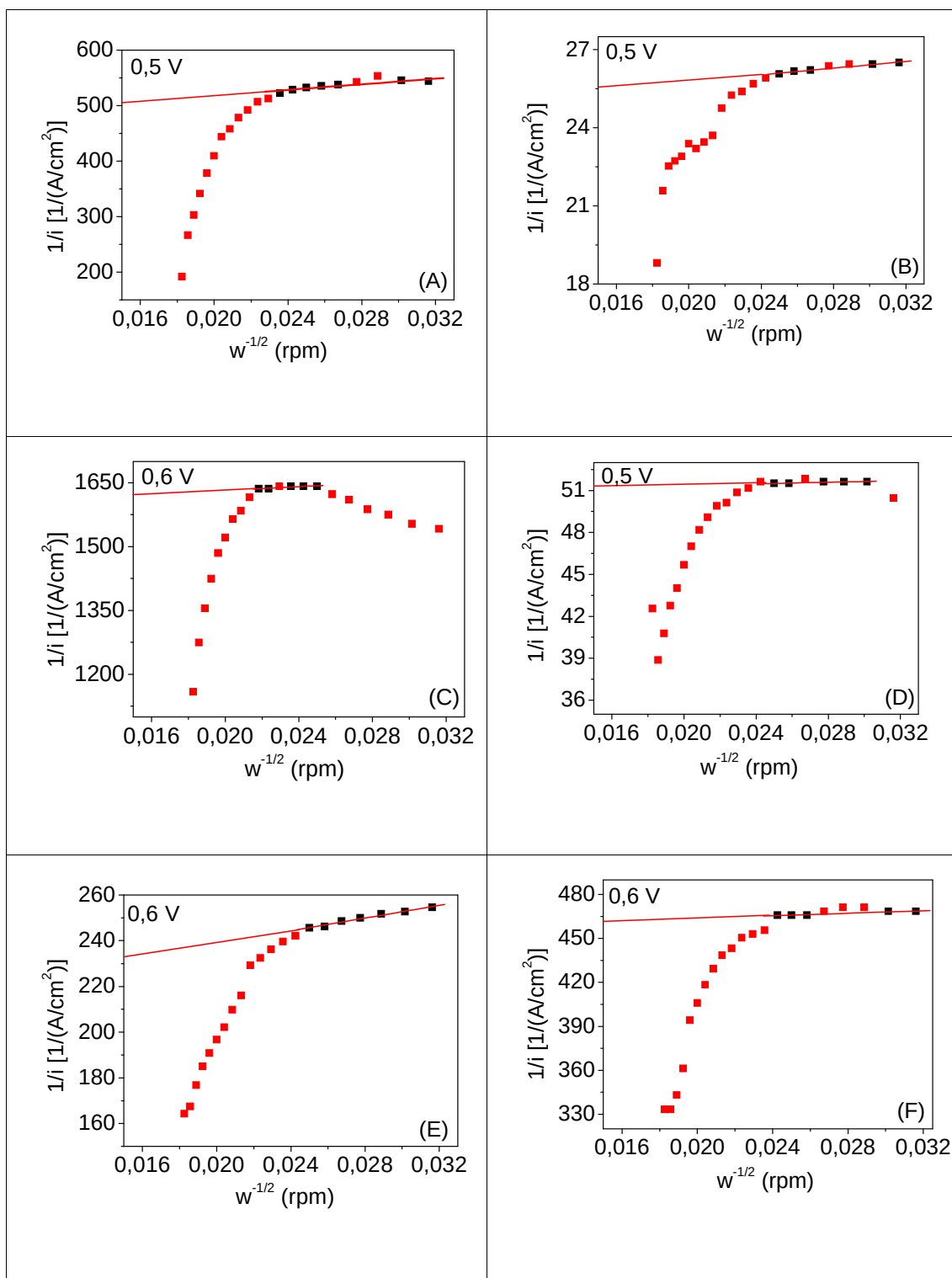


Figura 18: Gráficos de Koutecky – Levich para a oxidação do ácido fórmico sobre (A) Pt, (B) PtMn, (C) PtMo, (D) PtPb, (E) PtSb e (F) PtSn.

A Figura 18 (A), representa os gráficos de Koutecky-Levich ($1/i$ versus $\omega^{-1/2}$) no potencial fixo de 0,2V para PtSb; 0,5V para Pt, PtMn, PtPb; 0,6V para PtMo e 0,8V para PtSn. Através das curvas obtidas, foi verificado que em todos os materiais, a velocidade da reação de oxidação de ácido fórmico sobre a superfície eletródica de Platina e Pt-M é controlada por transferência de carga, ou seja, por ativação, pois há uma atividade independente da velocidade de rotação, em velocidades de rotação mais baixas, sendo assim, a difusão não é a etapa determinante. Através do coeficiente linear, da extrapolação da região onde não se observa a dependência de i com $\omega^{-1/2}$ (linha vermelha), ou seja, onde a densidade de corrente não é influenciada pela velocidade de rotação, foi obtido, o valor de densidade de corrente cinética (i_k).

A Tabela 7 reúne os parâmetros cinéticos obtidos a partir dos gráficos de Koutecky-Levich para a oxidação do ácido fórmico na Pt e nos compostos Pt-M em ácido sulfúrico.

Tabela 7: Parâmetros cinéticos obtidos para a oxidação do ácido fórmico na Pt e nos intermetálicos Pt-M em ácido sulfúrico 0,15 mol/L, à temperatura ambiente.

Intermetálicos	i_k (A . cm ⁻²)	i_d máxima (A . cm ⁻²)	$c_0 . B$ (A . cm ⁻²) rpm ^{-1/2}
Pt	0,002	$5,59 \times 10^{-4}$	$1,039 \times 10^{-5}$
PtMn	0,040	0,1133	0,00214
PtMo	0,00063	$2,60 \times 10^{-4}$	$4,88 \times 10^{-6}$
PtPb	0,019	0,0145	$2,704 \times 10^{-4}$
PtSb	0,0047	0,0031	$5,797 \times 10^{-5}$
PtSn	0,0022	0,00195	$3,827 \times 10^{-5}$

Analisando a Tabela 7 nota-se que o valor de i_k é menor que a Pt para o intermetálico PtMo, ou seja, este material apresenta um pior desempenho em relação a Pt, em termos intrínsecos, ou seja, da cinética eletródica. Os intermetálicos PtMn, PtPb, PtSb e PtSn apresentaram um valor de densidade de corrente cinética (i_k) maiores que para a platina e dentre esses, os maiores valores de corrente se comparados a Pt foi obtido por PtMn e PtPb, mostrando assim, um melhor desempenho desses intermetálicos.

O desempenho das fases intermetálicas mediante a reação de oxidação do ácido fórmico poderia ser explicado através de duas propriedades da superfície investigada: a disposição estrutural dos sítios ativos superficiais (tanto em relação à platina quanto ao metal) e a variação da densidade eletrônica superficial quando comparadas à Pt. A primeira propriedade foi analisada através da caracterização das fases por Difração de Raios-X, pelo método do pó. Para os intermetálicos PtMn, PtPb, PtSb e PtSn não foi possível estabelecer uma relação razoável entre as distâncias e os valores obtidos para as densidades de corrente apresentados na Tabela 7.

A variação de densidade eletrônica é extremamente importante na atividade eletrocatalítica dos intermetálicos já que a formação dos intermetálicos leva a uma configuração eletrônica superficial distinta dos metais puros, e que com certeza influencia as atividades dos materiais quando utilizados na oxidação do ácido fórmico. Medidas de XPS mostraram que as energias de ligação para os picos de $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ apresentaram um significativo deslocamento, das energias de ligação para valores menores, quando comparados com a Platina pura, para os intermetálicos PtMn (2eV), PtPb (2eV) e PtSb (6eV), esse deslocamento sugere que esteja ocorrendo uma diminuição da densidade eletrônica da Platina em relação aos

outros metais, ou em outras palavras, um deslocamento da nuvem eletrônica da Pt na direção dos átomos de Mn, Pb e Sb, respectivamente. Por outro lado, o PtSn não apresentou nenhum deslocamento para esses picos analisados, no entanto, houve um deslocamento de 8,0 eV para valores de energia de ligação maiores, para o pico referente ao subnível $3p_{3/2}$ e $3p_{1/2}$ do estanho, sugerindo, além da formação do intermetálico, o aumento da densidade eletrônica deste átomo quando comparado ao metal puro.

Através dos estudos cinéticos realizados, foi observado um aumento da densidade de corrente cinética (i_k), em relação a Pt, para os intermetálicos PtMn e PtPb, sugerindo que a variação da densidade eletrônica da Pt nesses intermetálicos favoreceu a adsorção, proporcionando um aumento na velocidade de reação.

5.1.3 Cronoamperometria

Os experimentos de cronoamperometria foram realizados com o intuito de se obter resultados em estado estacionário e assim, um conhecimento adicional do desempenho dos intermetálicos frente à oxidação do ácido fórmico. Neste estudo foi observado o decaimento de corrente anódica em função do tempo (600s), para a oxidação do ácido fórmico, até um valor estacionário. Além disso, foi possível fazer uma comparação com os resultados obtidos por voltametria cíclica.

Na Figura 19 realizamos os experimentos no intervalo de 0,2 a 0,96 V para Pt e PtMo; 0,2 a 0,9 V para PtMn; 0,1 a 1,0 V para PtPb e 0,1 a 0,86 V para PtSb. Observa-se um melhor desempenho para o eletrodo de PtPb se comparado a Pt pelo fato deste intermetálico ter apresentado o maior valor de densidade de corrente. A escolha destes intervalos de potencial teve como base as voltametrias cíclicas (varredura anódica), onde foi observado o potencial de início da oxidação do ácido fórmico e a densidade de corrente de pico. Em seguida, os valores de potencial foram escolhidos entre um valor onde ainda não estava ocorrendo a oxidação até um valor de aproximadamente 100 mV, para valores mais positivos em relação a densidade de corrente de pico.

É importante salientar que as curvas de decaimento de corrente, apresentaram perfis distintos para os diversos materiais em diferentes regiões de potencial. Apesar de se conhecer que o estudo destes perfis pode fornecer informações cinéticas relevantes para a avaliação da cinética das reações destes materiais, esta análise foge ao escopo deste trabalho e será abordada em estudo futuro.

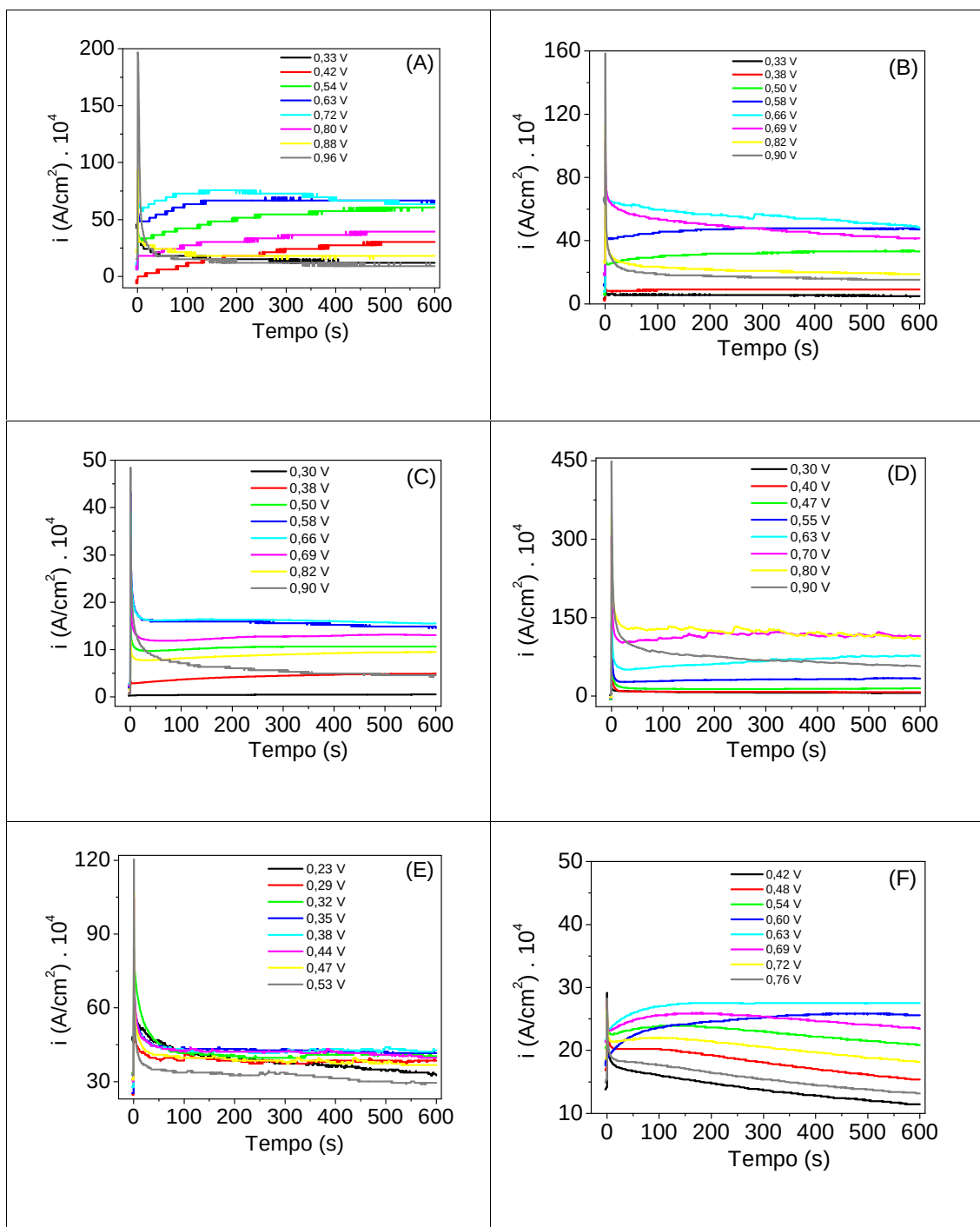


Figura 19: Cronoamperograma da oxidação de 0,15 mol/L de ácido sulfúrico + 0,15 mol/L de ácido fórmico para (A) Pt e os intermetálicos (B) PtMn, (C) PtMo, (D) PtPb, (E) PtSb e (F) PtSn. Velocidade de 20 mV/s, temperatura ambiente.

A Figura 20, a seguir, apresenta as curvas de densidade de corrente versus potencial, construídas a partir dos resultados de cronoamperometria em 600 segundos, em comparação com as curvas obtidas na varredura anódica da voltametria cíclica.

Os resultados da cronoamperometria mostram em relação à densidade de corrente, que o PtSb foi o único intermetálico a apresentar uma densidade de corrente de pico em potenciais abaixo de 0,6 V. Para potenciais acima de 0,6 V o eletrodo PtPb apresenta maior valor de densidade de corrente, se comparado a Pt. Já os intermetálicos PtMn, PtMo, PtSb e PtSn apresentaram valores de densidade de corrente menores que a Pt.

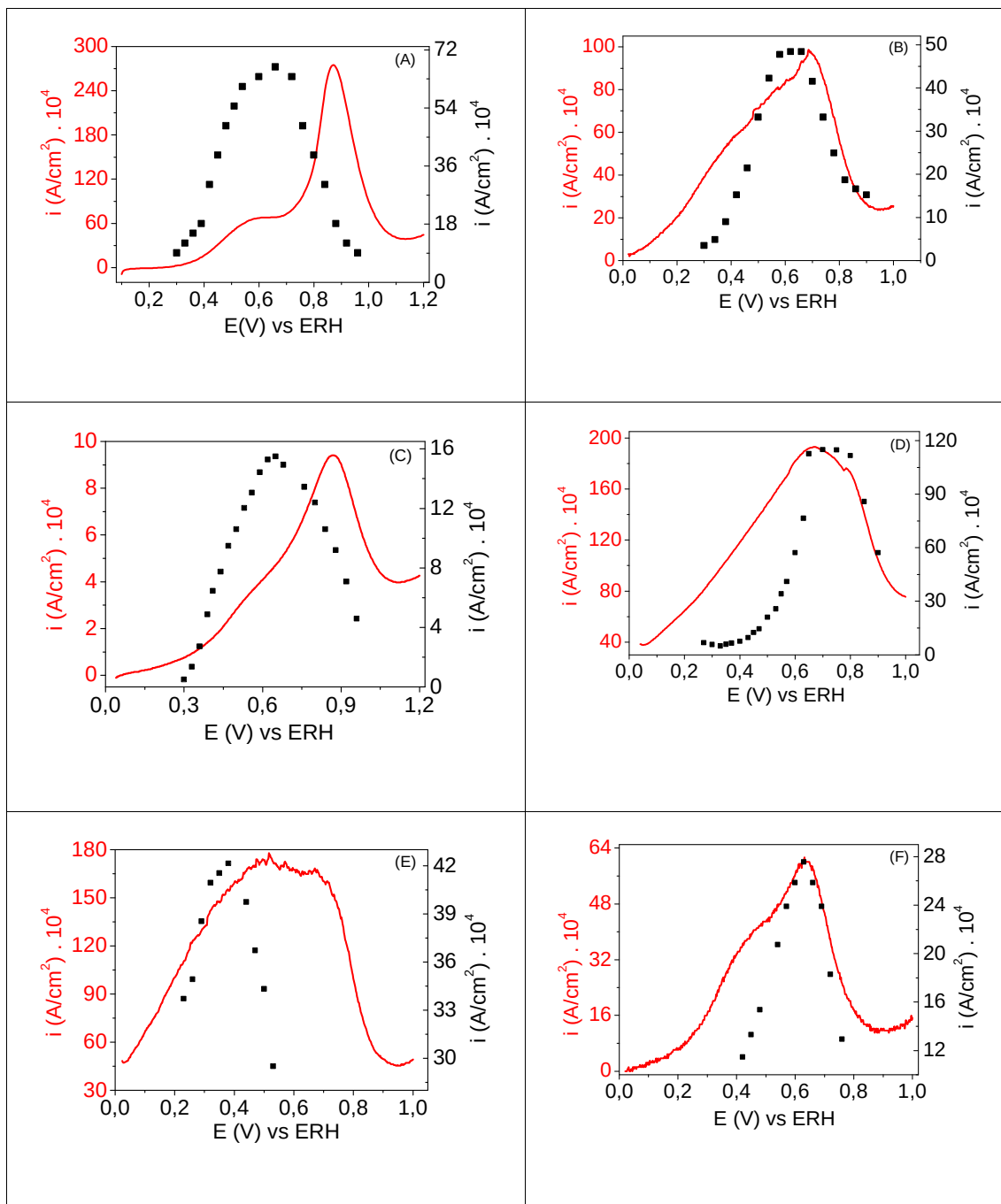


Figura 20: Comparação entre as curvas obtidas através da varredura anódica da voltametria cíclica (vermelho) com as curvas corrente-potencial construídas a partir dos resultados de cronoamperometria (preto) para a (A) Pt e os intermetálicos (B) PtMn, (C) PtMo, (D) PtPb, (E) PtSb e (F) PtSn na presença de 0,15 mol/L de H_2SO_4 + 0,15 mol/L de ácido fórmico.

Os dados quantitativos, obtidos a partir da cronoamperometria, são apresentados na Tabela 8, a seguir.

Tabela 8: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da cronoamperometria para a oxidação do ácido fórmico 0,15 mol/L na Pt e nos intermetálicos Pt-M em ácido sulfúrico 0,15 mol/L, à temperatura ambiente.

Intermetálicos	OP (V) vs ERH	i_p (mA/cm ²)	E_p (V) vs ERH
Pt	0,30	6,68	0,66
PtMn	0,29	4,85	0,61
PtMo	0,29	1,55	0,65
PtPb	0,27	11,53	0,70
PtSb	0,22	4,21	0,38
PtSn	0,40	2,76	0,63

Com exceção do PtSn, os demais intermetálicos apresentaram um deslocamento do potencial de início da oxidação da ordem de 100 mV. O intermetálico PtPb foi o único intermetálico que apresentou densidade de corrente maior que a Pt, os demais apresentaram densidade de corrente com valores menores se comparados a Pt, sendo assim, a melhor atividade catalítica, em condições estacionárias, seria apresentada pelo PtPb, no entanto, pelo fato deste eletrodo ser muito poroso, não é possível afirmar que o aumento da densidade de corrente esteja relacionada apenas a sua atividade frente ao processo de oxidação do ácido fórmico.

Os estudos em estado estacionário confirmaram que, com exceção do PtSn, os demais intermetálicos apresentaram um deslocamento do potencial de início da oxidação, menores do que os encontrados quando se utiliza a técnica de voltametria cíclica, no entanto, os valores obtidos por cronoamperometria são os mais próximos de um sistema real, ou seja, PtMn, PtMo, PtPb e PtSb se mostraram promissores para tal aplicação.

5.1.4 Espectrometria de Massa Eletroquímica Diferencial

A técnica de DEMS permite identificar os produtos de reações eletroquímicas em tempo real. Neste procedimento, o potencial aplicado para os eletrodos de Pt-M foi varrido a 2 mV/s enquanto as intensidades de íons com valores de massa 28 e 44, respectivamente para CO (como também N₂) e CO₂ foram monitorados.

A Figura 21 apresenta o voltamograma cíclico e o correspondente sinal de massa para CO₂ na oxidação de ácido fórmico 0,15 mol/L + H₂SO₄ 0,15 mol/L, sobre as superfícies de (A) Pt (pura) e (C) PtSb no intervalo de potencial de -0,2 a 1,0 V e (B) PtMo no intervalo de potencial de -0,2 a 0,8 V, utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl KCl 1 mol/L. Para o intermetálico PtPb não foi possível a obtenção de dados precisos, devido à limitações experimentais.

Como pode ser visto a resposta eletroquímica para a espectrometria de massa aparece sem atraso de tempo significativo. Além disso, as características voltamétricas são reproduzidas no perfil de intensidade do íon. Para esses intermetálicos foi observada apenas a massa associada ao CO₂.

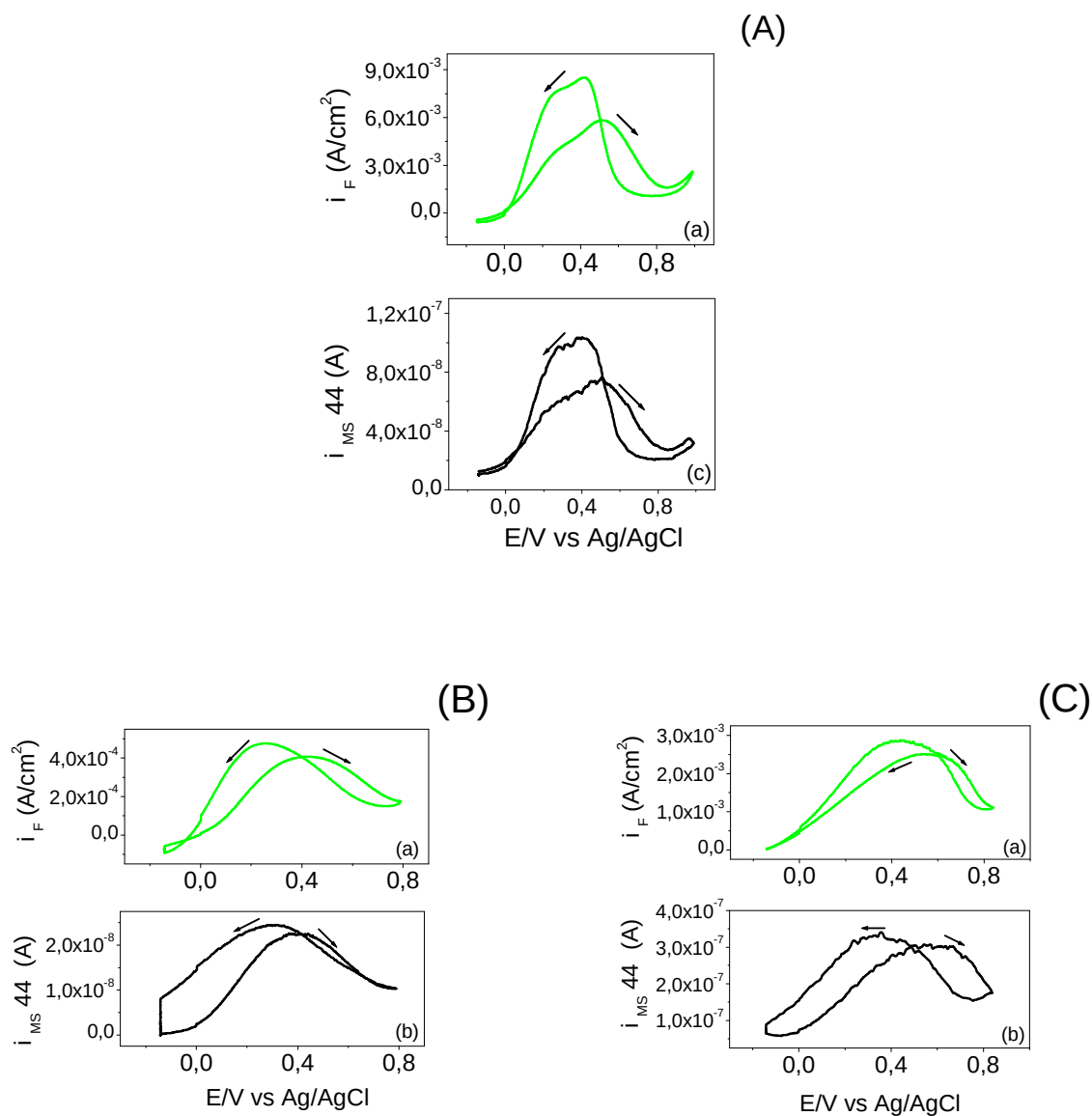


Figura 21: (a) Registro simultâneo da voltametria cíclica (VC), (b) espectrometria de massa CV (MSCV) para $m/z = 44$ durante a oxidação do ácido fórmico sobre a superfície de (A) Platina pura e nos intermetálicos (B) PtMo e (C) PtSb em solução de 0,15 mol/L de $HCOOH$ + 0,15 mol/L de H_2SO_4 . Velocidade de 2 mV/s. Fluxo do eletrólito de 3,6 $\mu L/s$.

É evidente na Figura 21 que a intensidade de massa para a detecção do CO_2 (Figura 21b) segue o perfil voltamétrico (Figura 21a). Isto não só mostra que a resposta voltamétrica surge da produção de CO_2 na oxidação direta de ácido fórmico e/ou da oxidação do monóxido de carbono adsorvido sobre a superfície, mas também demonstra que no espectrômetro de massa, o tempo de resposta é muito pequeno.

A Figura 22 apresenta o voltamograma cíclico e os correspondentes sinais de massa 28 (CO) e 44 (CO_2) na oxidação de ácido fórmico 0,15 mol/L + H_2SO_4 0,15 mol/L, sobre as superfícies de (A) PtMn e (B) PtSn no intervalo de potencial de -0,2 a 1,0 V, utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl KCl 1 mol/L.

A detecção da massa 28 sugere que o mecanismo de duplo-caminho para a oxidação do ácido fórmico está acontecendo na superfície destes materiais, no entanto, a detecção simultânea da massa 44 pode indicar que o CO não é o fator limitante, ou seja, o bloqueador destas superfícies, pois estes intermetálicos estão sendo capazes de oxidar o CO adsorvido, gerando CO_2 .

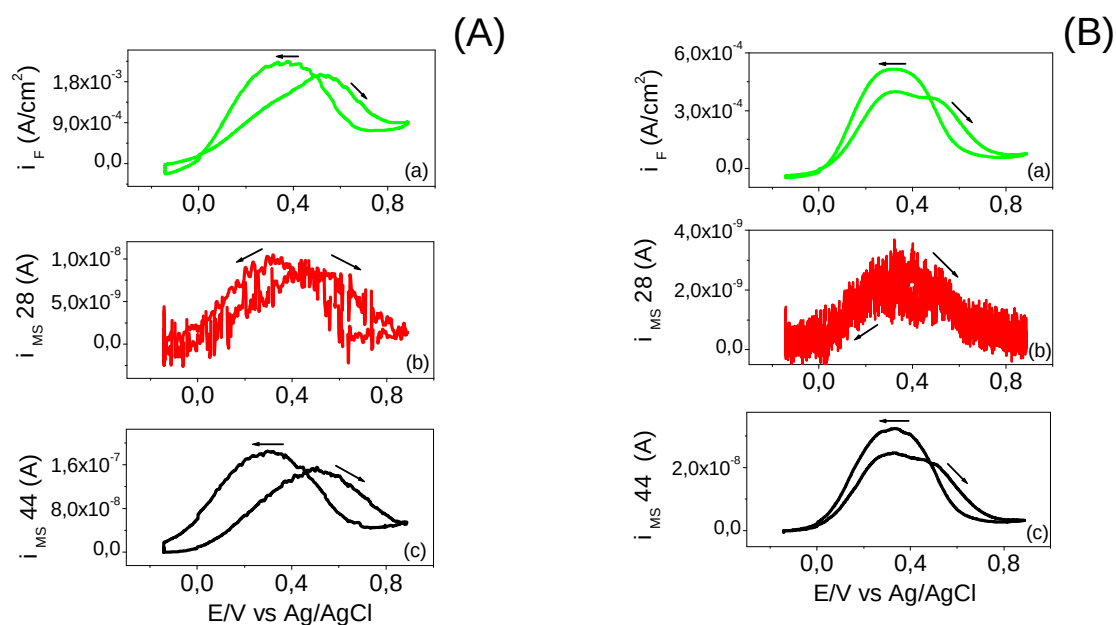


Figura 22: (a) Registro simultâneo da voltametria cíclica (VC), (b) espectrometria de massa CV (MSCV) para $m/z = 28$ e (c) espectrometria de massa CV (MSCV) para $m/z = 44$ durante a oxidação do ácido fórmico sobre os intermetálicos (A) PtMn e (B) PtSn em solução de 0,15 mol/L de HCOOH + 0,15 mol/L de H₂SO₄. Velocidade de 2 mV/s. Fluxo do eletrólito de 3,6 μ L/s.

A partir dos dados obtidos da varredura anódica, das Figuras 21 e 22, foi construída a Tabela 9, que apresenta as cargas de oxidação do ácido fórmico sobre a Pt e os intermetálicos. Para a Pt (pura) o perfil do sinal de massa = 28 (CO) era muito semelhante à pressão do equipamento, mesmo assim, seus dados foram utilizados como forma de comparação com os intermetálicos.

Tabela 9: Cargas obtidas a partir dos ensaios de DEMS para a oxidação do ácido fórmico sobre os intermetálicos (varredura anódica).

Intermetálicos	Q_{CO}	Q_{CO_2}	Q_{VC}	Q_{CO}/Q_{VC}	Q_{CO_2}/Q_{VC}	Q_{CO_2}/Q_{CO}
Pt	$5,61 \times 10^{-9}$	$1,84 \times 10^{-8}$	$15,8 \times 10^{-4}$	$3,55 \times 10^{-6}$	$1,17 \times 10^{-5}$	3,28
PtMn	$7,38 \times 10^{-9}$	$5,47 \times 10^{-8}$	$6,06 \times 10^{-4}$	$12,1 \times 10^{-6}$	$9,03 \times 10^{-5}$	7,41
PtMo	-----	$0,70 \times 10^{-8}$	$1,40 \times 10^{-4}$	-----	$5,02 \times 10^{-5}$	-----
PtSb	-----	$8,38 \times 10^{-8}$	$9,66 \times 10^{-4}$	-----	$8,67 \times 10^{-5}$	-----
PtSn	$1,18 \times 10^{-9}$	$1,01 \times 10^{-8}$	$1,73 \times 10^{-4}$	$6,82 \times 10^{-6}$	$5,84 \times 10^{-5}$	8,56

Através da análise das cargas das massas, é possível notar que todos os intermetálicos apresentaram um aumento na carga do Q_{CO_2}/Q_{VC} comparados com a Platina, ou seja, esses materiais geram maior quantidade relativa de CO_2 que para a platina.

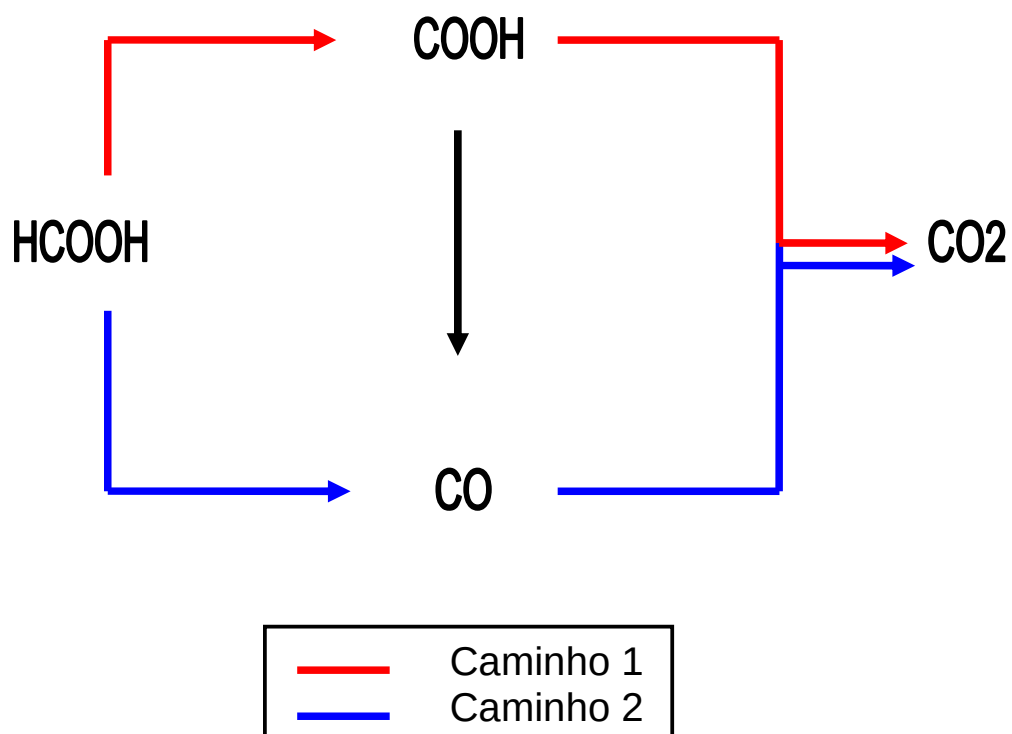
Os intermetálicos PtMn e PtSn geraram uma quantidade de CO_2 duas vezes maior que a quantidade de CO quando comparados com a platina. Este resultado confirma o fato do CO não ser o fator limitante destas superfícies, ou seja, há um favorecimento do caminho de oxidação direta do combustível a CO_2 sobre esses intermetálicos.

Considerando-se que a oxidação do ácido fórmico ocorre por um mecanismo de duplo-caminho, como representado no Esquema 1, a seguir, foi proposto, a partir destes estudos, o caminho mecanístico preferencial pelo qual cada um dos intermetálicos estaria percorrendo no processo de oxidação do ácido fórmico.

Os resultados obtidos sugerem que a Pt e os intermetálicos PMo e PtSb, sigam preferencialmente o Caminho 1, ou seja, a oxidação do ácido fórmico provavelmente ocorre diretamente a CO_2 , no entanto não se descarta a possibilidade de esses intermetálicos terem gerado o CO_2 devido a oxidação do monóxido de carbono adsorvido, no entanto este processo provavelmente ocorre de forma tão rápida que o CO não é detectado por DEMS.

Para os intermetálicos PtMn e PtSn, é provável que o processo de oxidação ocorra apenas via Caminho 2, ou seja, através do intermediário adsorvido CO que é posteriormente oxidado a CO_2 , esse Caminho preferencial foi confirmado através das análises das cargas onde foi verificado que a quantidade de CO_2 produzida é maior que a de CO, portanto este intermediário foi oxidado, desbloqueando a superfície.

A partir destes estudos fica constatado que a desativação da superfície verificada para os intermetálicos PtMn e PtSb, nos ensaios de voltametria cíclica, não estão relacionados a adsorção irreversível de CO visto que este é posteriormente oxidado a CO_2 .



Esquema 1: Mecanismo de duplo-caminho para a oxidação do ácido fórmico.

Todos os estudos realizados para o ácido fórmico, principalmente os mecanísticos, foram utilizados como “modelo” para compreensão dos caminhos de oxidação do metanol, pois é sugerido que os eletrodos que demonstrarem uma atividade elevada para ácido fórmico poderão ser ativos para metanol.

5.2 Metanol

5.2.1 Voltametria Cíclica

A Figura 23 apresenta as curvas voltamétricas obtidas para a oxidação do metanol sobre a Pt e os intermetálicos em meio de ácido sulfúrico, no intervalo de potenciais de 0 a 1,2 V.

A reação de oxidação de metanol ocorre sobre a superfície de Pt passa por diferentes etapas: para valores menos positivos que 0,35 V versus ERH, a adsorção de metanol é parcialmente inibida por hidrogênio adsorvido. Em potenciais mais altos (na região da dupla camada) o metanol pode deslocar moléculas de água para chegar a ser adsorvido fisicamente, antes de quimissorver-se. Para valores acima de 0,6 V a dissociação da água produz OH_{ads} , outro inibidor da adsorção de metanol. A espécie OH_{ads} facilita a oxidação de CO adsorvido mas inibe a adsorção de metanol, portanto desempenha um papel duplo. A Figura 23 (A) apresenta este perfil de oxidação, com a presença de dois picos oxidação, sendo um a 0,85 V na varredura anódica e outro a 0,70 V na varredura catódica (Iwasita, 2002).

Para os intermetálicos são observados os mesmo perfis de oxidação do metanol que para a Pt, sugerindo que os mesmo processos que ocorrem para a platina estão ocorrendo sobre a superfície desses materiais.

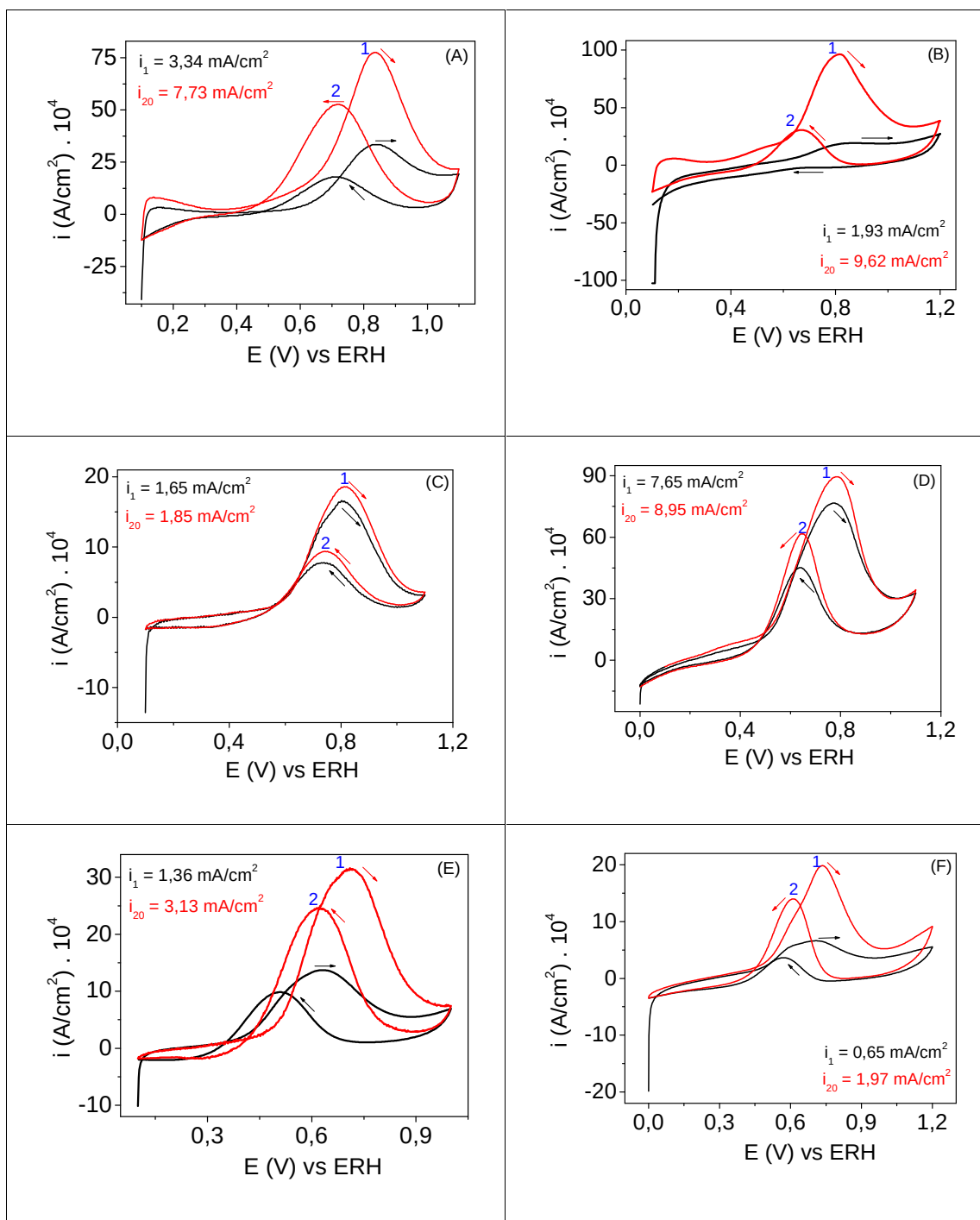


Figura 23: Voltamogramas cíclicos obtidos na solução H_2SO_4 0,15 mol/L + H_3COH 0,15 mol/L sobre a (A) Pt e os intermetálicos; (B) PtMn; (C) PtMo; (D) PtPb, (E) PtSb e (F) PtSn a temperatura ambiente ($v = 10 \text{ mV/s}$).

Analisando a Figura 23, verificamos que os intermetálicos apresentaram picos bem definidos tanto na varredura anódica como na catódica, sendo que esta última tende a ser menos positiva, possuindo densidade de corrente menor. Deve ser salientado, que para todos os intermetálicos avaliados, foi observado um significativo aumento na corrente de oxidação do metanol, com o decorrer dos ciclos sugerindo que, caso a oxidação do metanol ocorra de forma a gerar CO, os materiais PtMn, PtMo, PtPb, PtSb e PtSn não exibem qualquer tipo de bloqueio ou desativação superficial, o que os qualifica como promissores materiais para a oxidação deste combustível com menor susceptibilidade ao envenenamento por intermediários da reação em questão.

A partir dos ensaios da Figura 23, construiu-se a Tabela 10 que reúne os parâmetros eletroquímicos obtidos para a oxidação de metanol sobre a Pt e sobre os intermetálicos Pt-M.

Tabela 10: Parâmetros eletroquímicos obtidos para a oxidação do metanol (varredura anódica do vigésimo ciclo) sobre a superfície de Pt e nos intermetálicos Pt-M em ácido sulfúrico.

Intermetálicos	OP (V) vs. ERH	i_p (mA/cm ²)	E_p (V) vs. ERH	$i_{0,45\text{ V}}$ (mA/cm ²)
Pt	0,40	7,73	0,83	0,44
PtMn	0,35	9,62	0,81	0,98
PtMo	0,32	1,85	0,81	0,079
PtPb	0,31	8,95	0,78	1,11
PtSb	0,36	3,13	0,71	0,23
PtSn	0,34	1,98	0,73	0,19

* OP (“onset potential”); i_p (densidade de corrente de pico de oxidação na varredura direta) medida no Pico 1 do vigésimo ciclo; E_p (potencial de pico de oxidação) e $i_{0,45\text{ V}}$ (densidade de corrente) medida para o potencial fixo de 0,45 V.

Analisando a Tabela 10, nota-se um aumento da densidade de corrente, em relação a Pt, para os intermetálicos PtMn e PtPb. Em relação ao potencial de pico, verifica-se para todos os intermetálicos, um deslocamento para valores menos positivos da ordem de 120 mV, sugerindo um aumento nas espécies OH_{ads} que facilitariam a oxidação do CO adsorvido. Em relação ao “onset potential”, verifica-se que todos os intermetálicos apresentaram um deslocamento para valores menos positivos do potencial de início da oxidação da ordem de 90 mV quando comparados à Pt (pura), demonstrando uma alta atividade catalítica destes materiais em relação a platina e qualificando-os como eletrocatalisadores eficientes, pois sugerem uma menor energia para a oxidação do combustível.

Devido à importância do estudo do potencial de início de oxidação, para quantizar a energia necessária para que o processo de oxidação ocorra sobre a superfície dos materiais, foi estudada a influência da concentração no “onset potential” da Pt e dos intermetálicos, Figura 24 a seguir, onde nota-se um deslocamento aproximadamente linear do potencial de início da oxidação para valores mais positivos quando a concentração de metanol aumenta. Ou seja, quanto maior a concentração de espécies na solução, maior a energia necessária para que o processo de oxidação se inicie.

No entanto, ao analisar o “onset potential” dos intermetálicos em relação a Pt na concentração de 0,30 mol/L, é possível notar que PtMn, PtSb e PtSn apresentaram deslocamento dos valores de potencial de início da oxidação de até 50 mV para valores menos positivos em relação à Pt, ou seja, esses intermetálicos necessitam de menor energia para que o início da reação de oxidação do metanol ocorra. O intermetálico PtPb foi o único a apresentar um deslocamento do “onset potential” de 10 mV, para valores mais positivos, em relação a Pt.

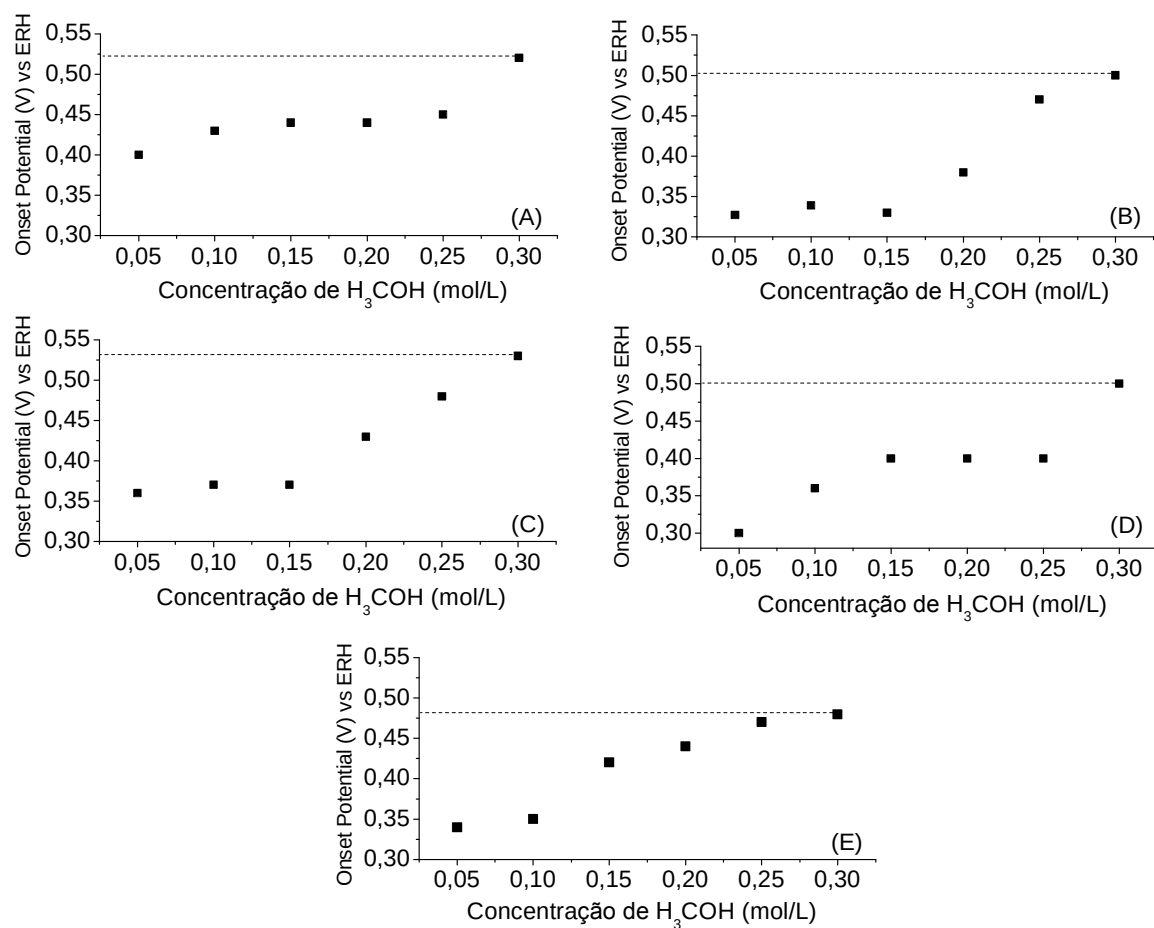


Figura 24: Dependência do “onset potential” (medido a 10 μ A) em relação a concentração de metanol para (A) Pt, (B) PtMn, (C) PtPb, (D) PtSb e (E) PtSn.

A partir destes estudos ficou constatado que o aumento da concentração não está influenciando na capacidade que os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn apresentaram para oxidar o combustível em potenciais de início de oxidação menores, ou seja, tanto na concentração de 0,15 mol/L (Tabela 10) como na de 0,30 mol/L (Figura 24), há um deslocamento do “onset potential” para valores menos positivos, demonstrando que esses intermetálicos, se comparados com a platina, necessitam de uma menor energia para que o processo de oxidação ocorra.

Apenas o intermetálico PtPb apresentou uma mudança de comportamento com o aumento da concentração, pois na concentração de 0,15 mol/L (Tabela 10) este material apresenta um deslocamento para valores menos positivo e na concentração de 0,30 mol/L há um deslocamento para valores mais positivos. O aumento da concentração, que gera um aumento de espécies em solução, pode estar causando um bloqueio da superfície do PtPb fazendo com que este material necessite de uma maior energia para que o processo de oxidação ocorra, se comparado a Pt. Este intermetálico, portanto, não é um bom material para a aplicação em sistemas reais, onde se utiliza altas concentrações.

A influência da concentração de metanol na densidade de corrente de pico é mostrada na Figura 25. Os resultados evidenciam que o aumento da concentração gera um aumento significativo na densidade de corrente de pico. Essa relação é diretamente proporcional, ou seja, quanto maior a quantidade de espécies em solução, maior a densidade de corrente, então podemos observar que os intermetálicos analisados não sugerem alguma complexidade cinética que aparentemente iniba a oxidação do metanol.

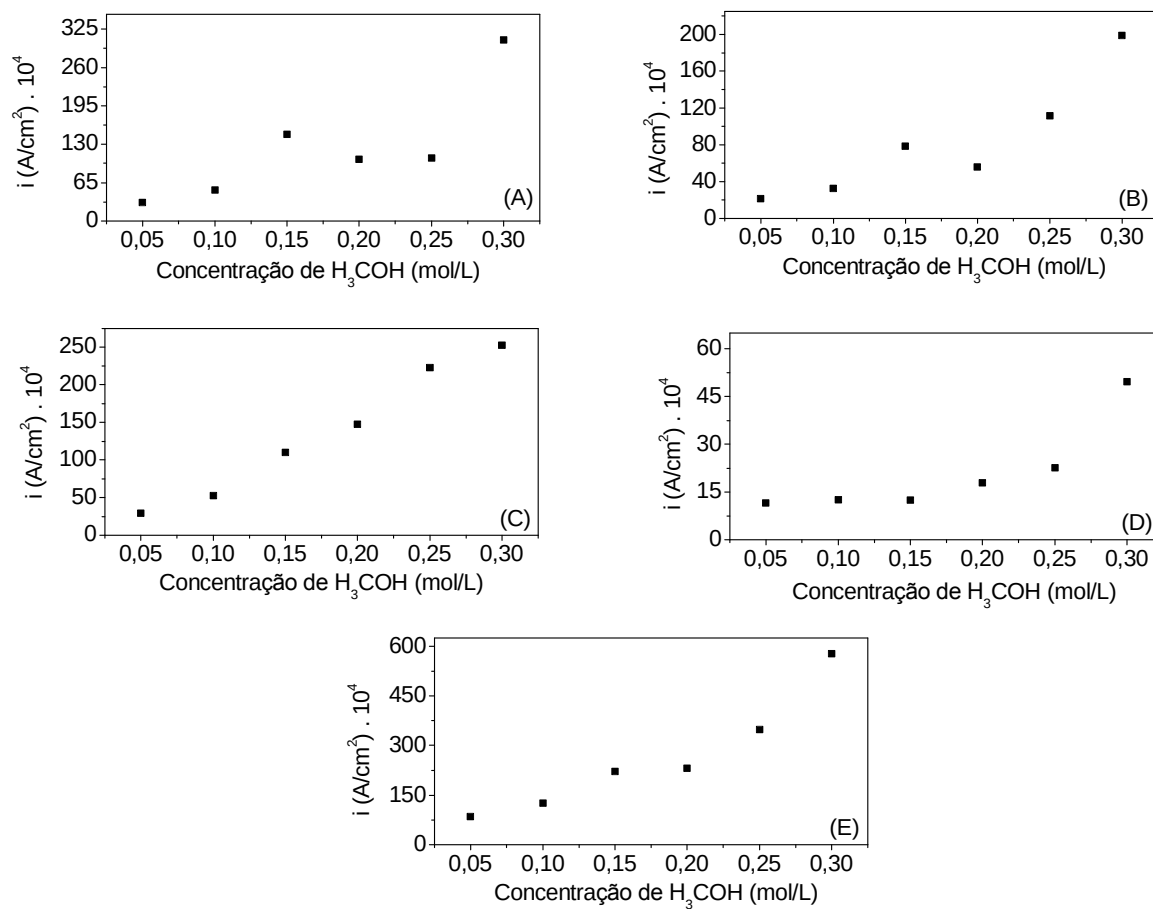


Figura 25: Influência da concentração de metanol na densidade de corrente de pico para (A) Pt, (B) PtMn, (C) PtPb, (D) PtSb e (E) PtSn.

Na Figura 25 é possível observar ainda, que o intermetálico PtSn, apresentou uma densidade de corrente de pico cerca de 2 vezes maior que a platina, na concentração de 0,30 mol/L, sugerindo uma maior facilidade que este intermetálico apresenta na oxidação do monóxido de carbono adsorvido.

A Figura 26, representada a seguir, apresenta a relação entre a densidade de corrente de pico e a raiz quadrada das diferentes velocidades de varredura utilizadas (5, 10, 20, 50, 100, 200 e 500 mV/s) em solução de ácido sulfúrico 0,15 mol/L + metanol 0,15 mol/L.

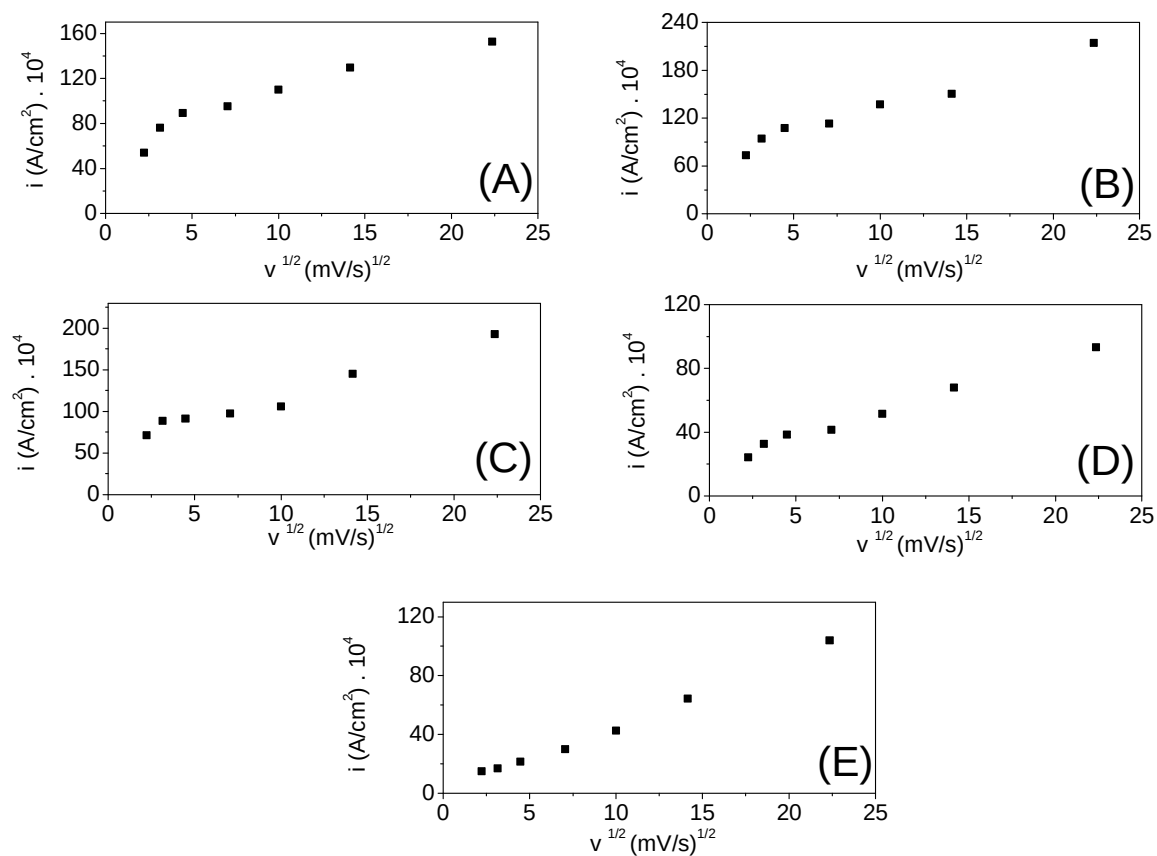


Figura 26: Influência da velocidade de varredura na densidade de corrente de pico para 0,15 mol/L de metanol + 0,15 mol/L de ácido sulfúrico, na superfície de (A) Pt e nos intermetálicos (B) PtMn, (C) PtPb, (D) PtSb e (E) PtSn.

É possível observar que as densidades de corrente aumentam com o aumento da velocidade e que em velocidades mais baixas, não há diferenças significativas. Dentre os intermetálicos, PtMn e PtPb foram os únicos a apresentar densidades de corrente maiores que para Pt pura, mostrando assim um bom desempenho. Considerando que esses intermetálicos não apresentaram densidade de corrente diretamente proporcional a raiz quadrada da velocidade de varredura, é possível afirmar que não houve um controle difusional.

Com os estudos de caracterização eletroquímica, foi possível observar que todos os intermetálicos analisados apresentaram um aumento na densidade de corrente com o decorrer dos ciclos e um deslocamento do potencial de início de oxidação para valores menos positivos, em relação a platina, indicando assim uma menor energia necessária para que o processo de oxidação do metanol ocorra sobre essas superfícies. A partir dos estudos da influência da concentração do metanol ficou constatado que o aumento da concentração não influencia, com exceção do PtPb, na capacidade que os intermetálicos apresentaram para oxidar o combustível em potenciais de início de oxidação menores se comparado a platina. Também foi verificado que o aumento da concentração não inibe a reação de oxidação do metanol, pelo fato das densidades de corrente aumentar com o aumento da concentração, em todos os intermetálicos. E finalmente, os estudos da influência da velocidade de varredura, confirmaram que o aumento da velocidade gera um aumento na densidade de corrente.

O aumento nas densidades de corrente esta, provavelmente, relacionado ao deslocamento do potencial de pico para valores menos positivos se comparados a platina, sugerindo uma maior produção de espécies OH_{ads} que facilita a oxidação do monóxido de carbono adsorvido, aumentando assim o desempenho desses materiais.

5.2.2 Eletrodo de Disco Rotatório

A Figura 27 apresenta as curvas $1/i$ versus $\omega^{-1/2}$ obtidas a partir dos ensaios de RDE para (A) Pt, (B) PtMn, (C) PtMo, (D) PtPb, (E) PtSb e (F) PtSn em ácido sulfúrico 0,15 mol/L mais metanol 0,15 mol/L, através da varredura linear realizada no intervalo de potenciais de 0 a 1,0 V, com velocidade de varredura de 20 mV/s em diferentes velocidades de rotação (de 1000 a 3000 rpm).

Da mesma forma que para o ácido fórmico, os estudos de RDE para o metanol, foram realizados inicialmente entre as velocidades de 100 a 3000 rpm, no entanto, novamente não foi possível obter resultados nas velocidades de rotação abaixo de 1000 rpm, devido provavelmente ao mesmo problema que ocorreu para o ácido fórmico, ou seja, a ocorrência de pequenos desvios na corrente de limite difusional matematicamente definida em um RDE nas velocidades mais baixas de rotação.

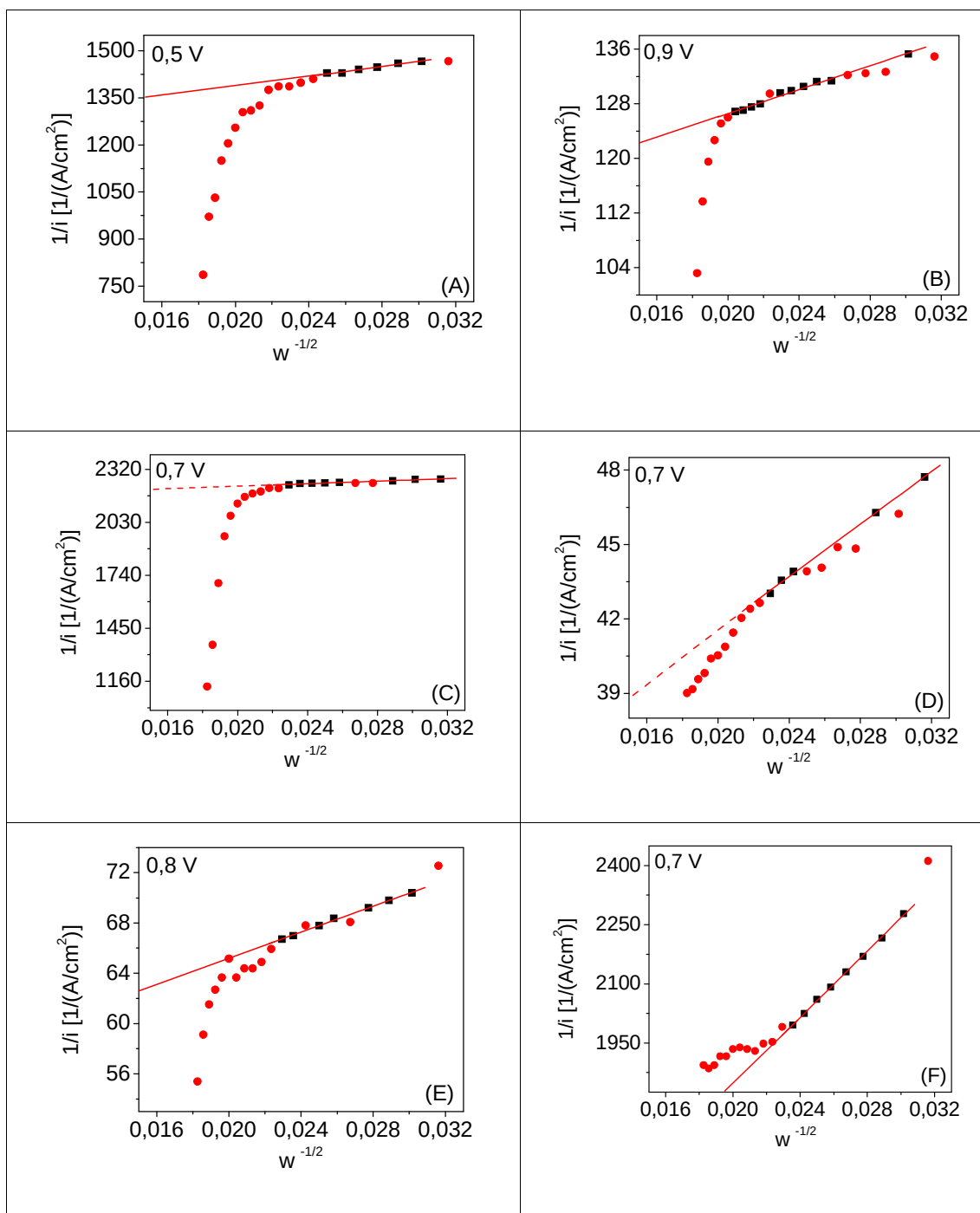


Figura 27: Gráficos de Koutecky – Levich para a oxidação do metanol sobre (A) Pt, (B) PtMn, (C) PtMo, (D) PtPb, (E) PtSb e (F) PtSn.

É possível observar, nos gráficos de Koutecky-Levich que a Pt, e os intermetálicos PtMn, PtMo, PtSb apresentaram um processo de oxidação do metanol controlado por ativação, pelo fato da densidade de corrente, ser independente da velocidade de rotação em velocidades mais altas. Entretanto, para os intermetálicos PtPb e PtSn, o conjunto das curvas obtidas permite sugerir um controle misto.

De acordo com os gráficos apresentados na Figura 27, foi construída a Tabela 11, que apresenta os parâmetro cinéticos. O valor de densidade de corrente cinética (i_k), foi obtido da mesma forma que para o ácido fórmico.

A análise dos resultados de densidade de corrente cinética, i_k é um parâmetro eletroquímico de extrema importância na análise dos materiais para a oxidação do metanol porque é relacionado à velocidade de transferência de carga no processo de oxidação sobre a superfície. Pode-se constatar que os intermetálicos PtMn, PtPb, PtSb e PtSn, apresentaram valores de i_k maiores se comparados a Pt (pura), atestando a melhor atividade eletrocatalítica destes materiais, ou seja, sobre esses materiais, a reação de oxidação do metanol apresenta uma constante de velocidade de transferência de carga maior, mostrando-se portanto mais promissores para utilização. Dentre esses intermetálicos, PtPb e PtSb foram os que apresentaram maiores valores de densidade de corrente.

O fato de i_k para PtMo ser mais baixo, se comparado a Pt, pode ser devido a algum tipo de bloqueio ou desativação superficial que possa estar ocorrendo, aliado às duas propriedades da superfície investigada: a disposição dos sítios ativos superficiais (tanto em relação à Pt quanto ao metal Mo) e a variação da densidade eletrônica superficial quando comparadas à Pt.

Tabela 11: Parâmetros cinéticos obtidos para a oxidação do metanol na Pt e nos intermetálicos Pt-M em ácido sulfúrico 0,15 mol/L, à temperatura ambiente.

Intermetálicos	i_k (A . cm ⁻²)	i_d máxima (A . cm ⁻²)	$c_0 . B$ (A . cm ⁻²) rpm ^{-1/2}
Pt	$8,4 \times 10^{-4}$	$2,60 \times 10^{-4}$	$4,83 \times 10^{-6}$
PtMn	$9,17 \times 10^{-3}$	$8,93 \times 10^{-3}$	$1,68 \times 10^{-4}$
PtMo	$4,6 \times 10^{-4}$	$7,54 \times 10^{-5}$	$1,37 \times 10^{-6}$
PtPb	0,037	0,056	$1,02 \times 10^{-3}$
PtSb	0,018	0,0013	$2,52 \times 10^{-4}$
PtSn	$9,9 \times 10^{-4}$	0,0037	$6,91 \times 10^{-5}$

A melhor atividade catalítica observada para os intermetálicos PtMn, PtPb, PtSb e PtSn pode estar relacionada ao aumento das distâncias, entretanto, não há uma clara relação entre essas distâncias e os valores obtidos para as densidades de corrente apresentados na Tabela 11.

Através dos estudos cinéticos realizados, foi observado um aumento da densidade de corrente cinética (i_k), em relação a Pt, para os intermetálicos PtMn, PtPb, PtSb e PtSn, sugerindo que esses intermetálicos devam ter alcançado uma densidade eletrônica dos sítios de adsorção adequadas, proporcionando um incremento cinético na reação global. Deve-se salientar que dentre esses intermetálicos, o PtPb e o PtSb apresentaram as maiores densidades de corrente, sugerindo que, pelo fato dos metais Pb e Sb apresentarem semelhantes características de eletronegatividade em relação a Pt, os mesmos podem provocar uma alteração significativa na densidade eletrônica dos de Pt, aumento assim sua atividade frente a oxidação do metanol.

5.2.3 Cronoamperometria

Com a técnica da voltametria cíclica é possível obter informações a respeito do comportamento da superfície do eletrodo na solução. Após terem sido feitas medidas voltamétricas com velocidades de varredura de 10 mV/s, optou-se por obter os valores de corrente-potencial utilizando-se a técnica de cronoamperometria, ou seja os valores para o estado estacionário. A Figura 28 a seguir apresenta os resultados de cronoamperometria nos potenciais de 0,2 a 0,9 V para Pt; 0,3 a 0,98 para PtMn; 0,3 a 0,88 para PtMo e 0,2 a 0,83 para PtSb e PtSn. A escolha dos intervalos de potenciais foi realizada da mesma forma que a utilizada nos ensaios de cronoamperometria do ácido fórmico.

Novamente, é possível observar que as curvas de decaimento de corrente, apresentaram perfis distintos para os diversos materiais em diferentes regiões de potencial. Da mesma forma que para o ácido fórmico, esta análise não foi realizada.

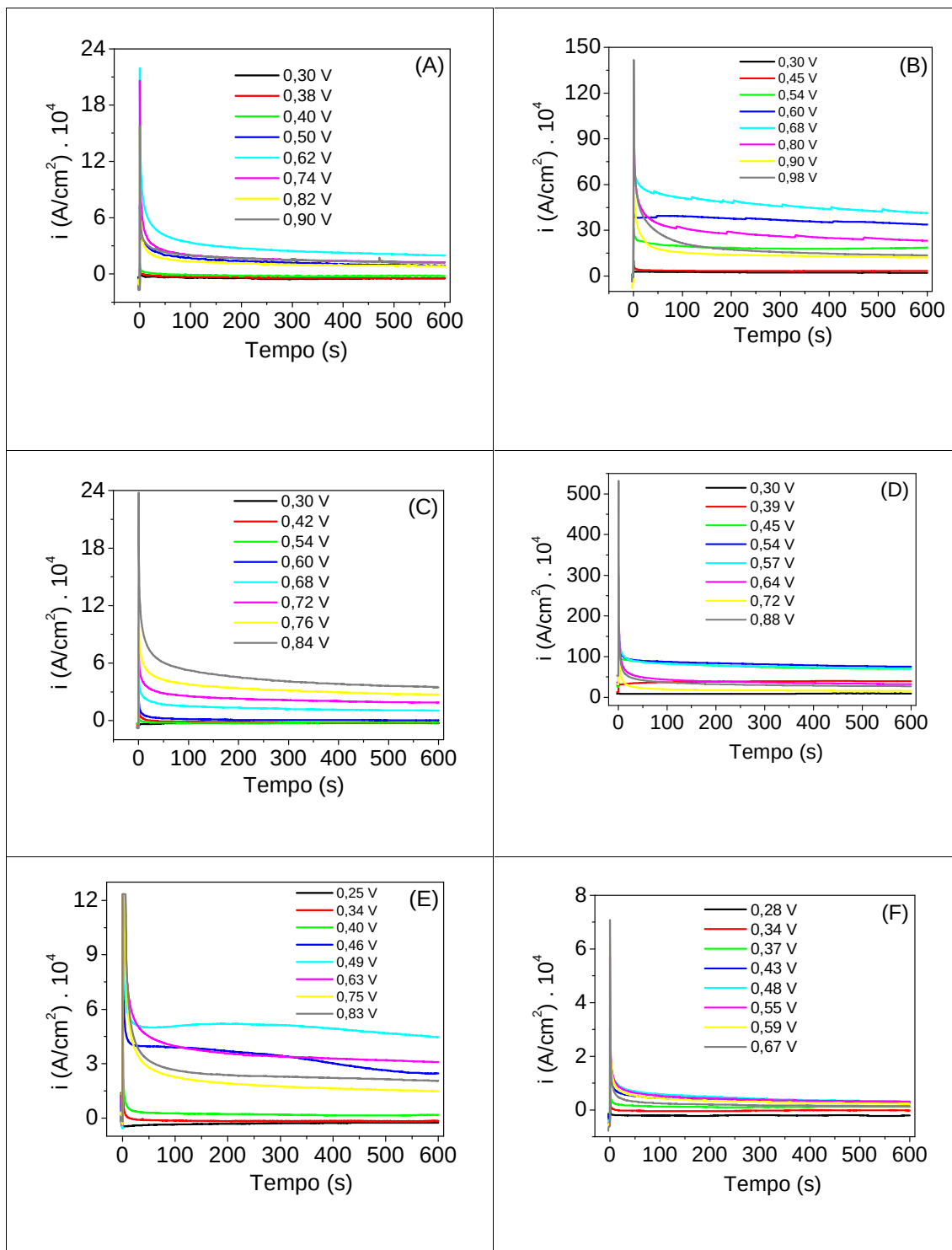


Figura 28: Cronoamperograma da oxidação de 0,15 mol/L de metanol + 0,15 mol/L de ácido sulfúrico sobre (A) Pt e nos intermetálicos (B) PtMn, (C) PtMo, (D) PtPb, (E) PtSb e (F) PtSn. Velocidade de 20 mV/s, temperatura ambiente.

A partir dos resultados obtidos da cronoamperometria em 600s, representadas na Figura 28, e das curvas obtidas na varredura anódica utilizando-se a técnica de voltametria cíclica foram construídas as curvas de densidade de corrente versus potencial para os catalisadores de Pt e Pt-M, Figura 29, a seguir.

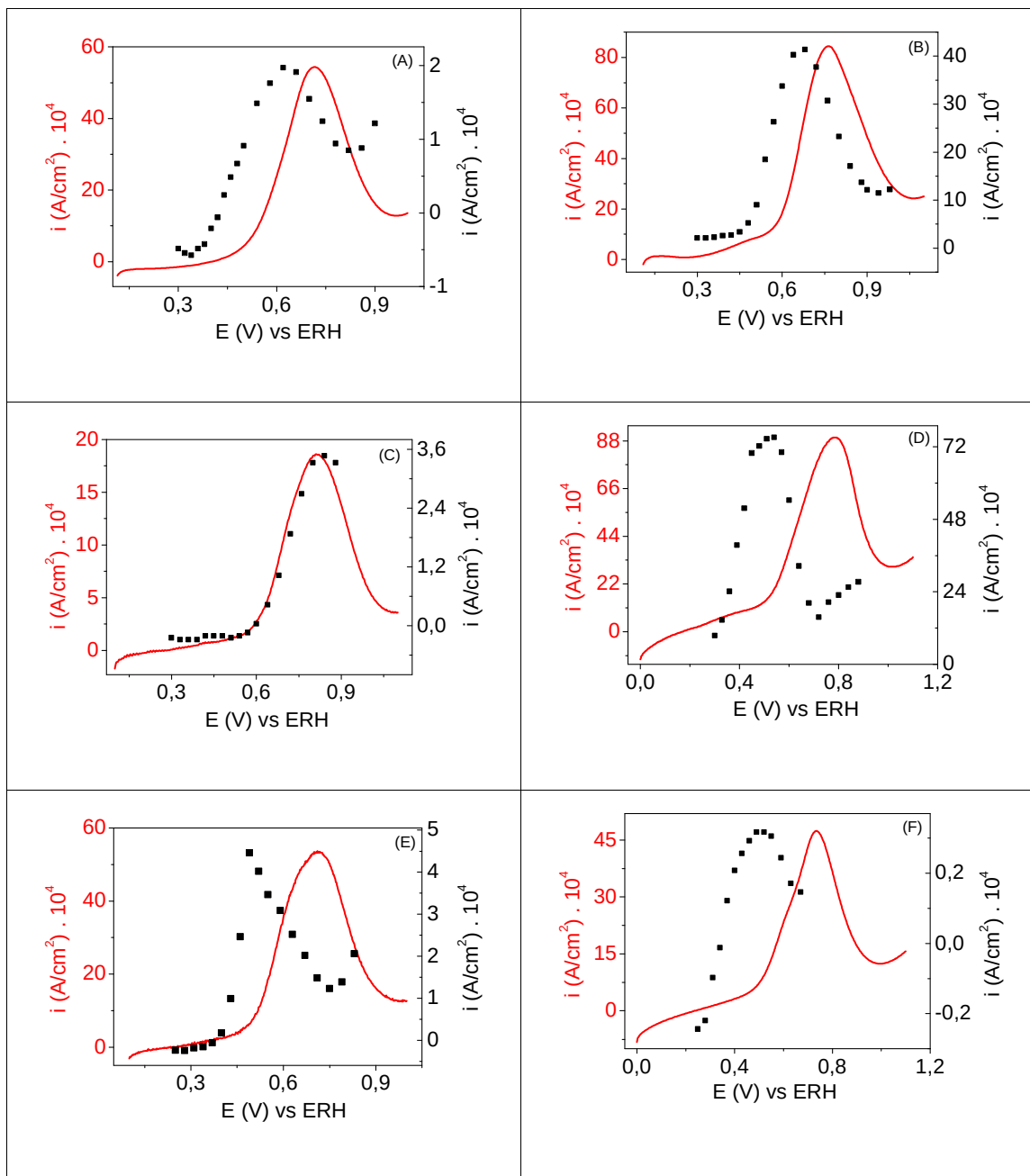


Figura 29: Comparação entre as curvas obtidas através da varredura anódica da voltametria cíclica (vermelho) com as curvas corrente-potencial construídas a partir dos resultados de cronoamperometria (preto) para a (A) Pt e os intermetálicos (B) PtMn, (C) PtMo, (D) PtPb, (E) PtSb e (F) PtSn em solução de 0,15 mol/L de H_2SO_4 + 0,15 mol/L de metanol.

Os resultados apresentados na Figura 29 e quantizados na Tabela 12, mostram que, apenas os intermetálicos PtPb, PtSb e PtSn apresentaram um deslocamento do potencial de início da oxidação para valores menos positivos em relação a Pt, da ordem de 80 mV. Em relação a densidade de corrente, com exceção do PtSn que apresentou o menor valor de densidade de corrente, os demais intermetálicos apresentaram valores de densidade de corrente maiores se comparados a Pt. Desses intermetálicos, PtMn e PtPb apresentaram os maiores valores de densidade de corrente.

Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da cronoamperometria para a oxidação do metanol 0,15 mol/L na Pt e nos intermetálicos Pt-M em ácido sulfúrico 0,15 mol/L, à temperatura ambiente.

Intermetálicos	OP (V) vs ERH	i_p (mA/cm ²)	E_p vs ERH
Pt	0,36	0,197	0,62
PtMn	0,45	4,148	0,68
PtMo	0,50	0,348	0,84
PtPb	0,30	7,533	0,54
PtSb	0,31	0,446	0,49
PtSn	0,28	0,031	0,52

Os intermetálicos PtMn e PtMo não são efetivos para dar início à eletro-oxidação do metanol, contudo o aumento da densidade de corrente em relação a Pt denota uma melhor tolerância às espécies fortemente adsorvidas formadas no processo, ou seja, PtMn e PtMo apresentam uma alta atividade para a oxidação do monóxido de carbono. A alta atividade para a oxidação do metanol se deve à contínua oxidação do CO e subsequente liberação de sítios de platina que são requeridos para adsorção dissociativa do metanol.

Os estudos em estado estacionário mostraram que, da mesma forma que ocorre nos ensaios de voltametria cíclica, os intermetálicos PtPb, PtSb e PtSn apresentaram um deslocamento do potencial de início de oxidação para valores menos positivos, ou seja, menor energia necessária para que a oxidação do metanol ocorra sobre essas superfícies.

Já os intermetálicos PtMn e PtMo, não apresentaram o mesmo perfil obtido para a voltametria cíclica, pois foi observado um deslocamento do potencial de início de oxidação para valores mais positivos em relação a Pt, sendo assim, verificou-se que esses intermetálicos não apresentaram um desempenho satisfatório quanto aplicado em sistema estacionário, pelo fato de necessitar de uma maior energia, no entanto esses materiais apresentaram uma facilidade na oxidação do CO adsorvido.

5.2.4 Espectrometria de Massa Eletroquímica Diferencial

A Figura 30 apresenta o voltamograma cíclico e o correspondente sinal de massa 44 (CO_2) na oxidação de 0,15 mol/L CH_3OH + 0,15 mol/L H_2SO_4 sobre as superfícies de (A) Pt no intervalo de potencial de -0,2 a 1,0 V, (B) PtMo no intervalo de potencial de -0,2 a 0,8 V e (C) PtSn no intervalo de potencial de -0,1 a 0,7 V, utilizando como eletrodo de referência Ag/AgCl KCl 1 mol/L. Para estes intermetálicos, não foi detectado os intermediários CO e metil-formiato. Novamente para o intermetálico PtPb não foi possível a obtenção de dados.

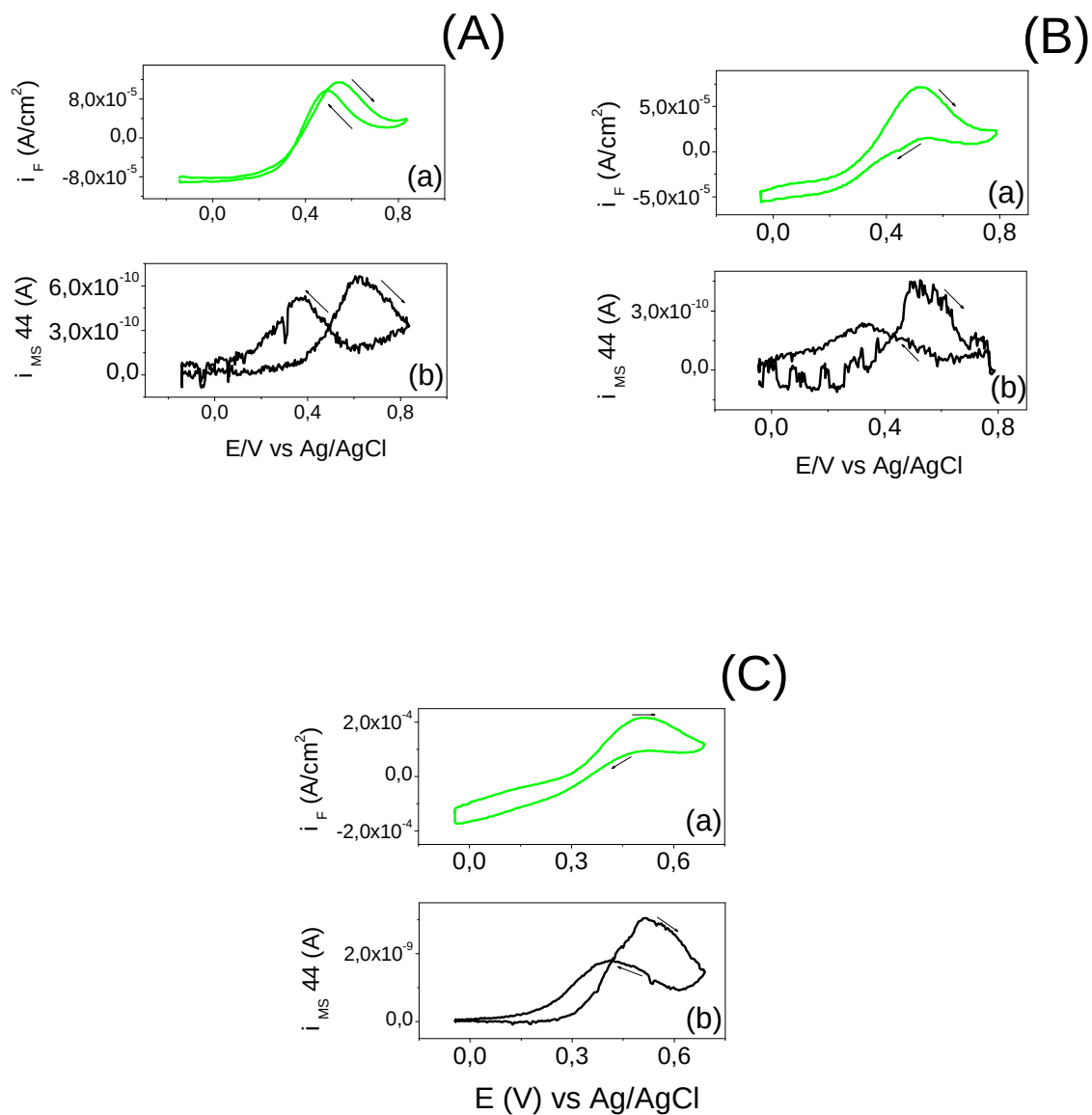


Figura 30: (a) Registro simultâneo da voltametria cíclica (VC), (b) espectrometria de massa CV (MSCV) para $m/z = 44$ durante a oxidação do metanol sobre a superfície de (A) Pt e nos intermetálicos (B) PtMo e (C) PtSn em solução de 0,15 mol/L CH_3OH + 0,15 mol/L H_2SO_4 . Velocidade de varredura de 2 mV/s, fluxo do eletrólito de 3,6 μ L/s.

A Figura 30 não só mostra que a resposta voltamétrica surge da produção de CO_2 na oxidação direta de metanol e/ou da oxidação do monóxido de carbono adsorvido sobre a superfície, mas também demonstra que no espectrômetro de massa, o tempo de resposta é muito pequeno.

Para o intermetálico PtMn (Figura 31), nota-se uma geração pouco significativa de CO e metil-formiato, sugerindo que o mecanismo de duplo-caminho para a oxidação do metanol está acontecendo na superfície desse intermetálico. Estudos anteriores predizem que o mecanismo de duplo-caminho existe quando o metanol é oxidado diretamente a CO_2 sem ser adsorvido primeiramente como CO (Herrero, 1995). Entretanto, Vielstich e Xia (Vielstich e Xia, 1995) não apoiam este mecanismo, pois em seus estudos qualitativos através de experimentos utilizando a técnica de DEMS, foi demonstrado que a formação de CO_2 sobre a Pt policristalina não começa antes da oxidação de CO adsorvido.

O perfil voltamétrico do CO ($m/z = 28$), Figura 31 (b) apresenta-se de forma oposta ao da voltametria cíclica isto porque na região entre 0 e 0,3 V há uma geração de CO, provocando um aumento da corrente na detecção da massa 28 e na região entre 0,4 e 0,6 V o CO produzido está sendo oxidado a CO_2 , portanto há um aumento da corrente para a voltametria cíclica e uma conseqüente diminuição da corrente na detecção do CO.

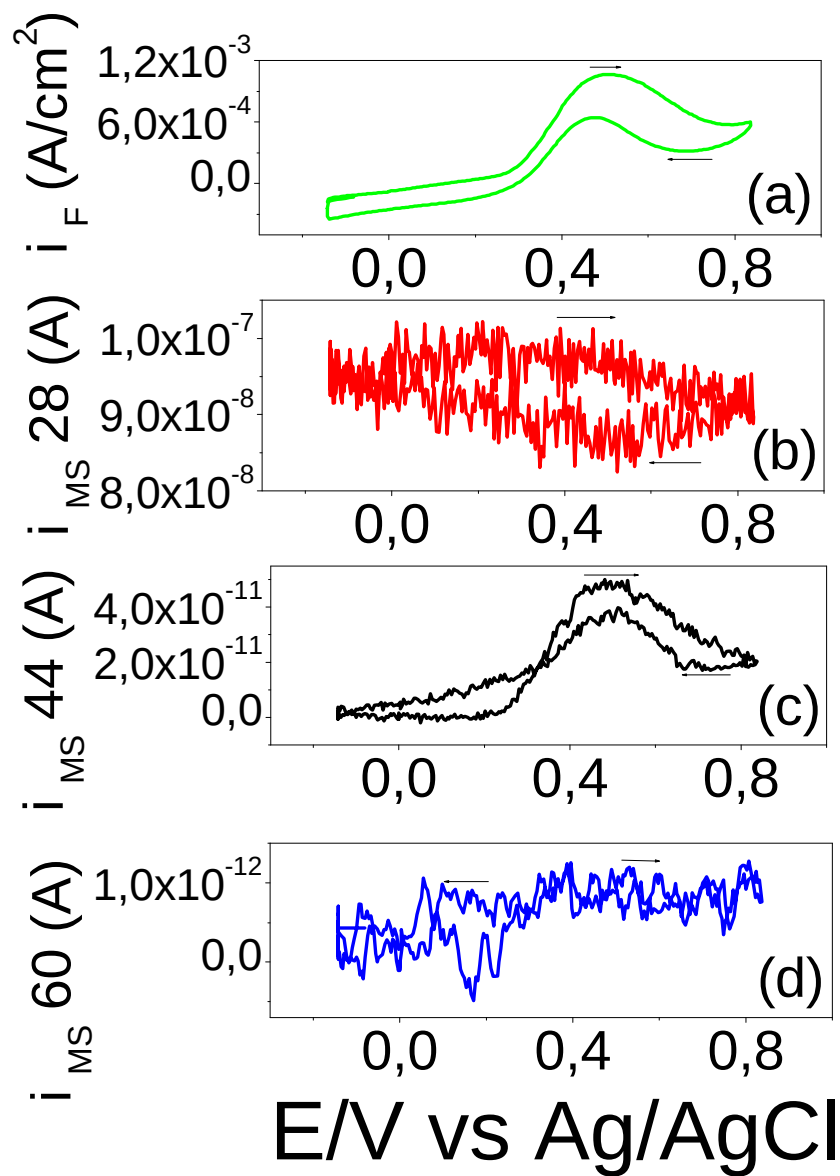


Figura 31: (a) Registro simultâneo da voltametria cíclica (VC), (b) espectrometria de massa CV (MSCV) para $m/z = 28$, (c) MSCV para $m/z = 44$ e (d) MSCV para $m/z = 60$ durante a oxidação do metanol sobre o intermetálico PtMn em solução de 0,15 mol/L CH_3OH + 0,15 mol/L H_2SO_4 . Velocidade de varredura de 2 mV/s, fluxo do eletrólito de 3,6 μ L/s.

A Figura 32 apresenta um voltamograma cíclico registrado para a oxidação do metanol sobre PtSb com fluxo de eletrólito constante. Simultaneamente à voltametria cíclica são registradas as correntes de íon para $m/z = 44$ e $m/z = 60$. A corrente observada para a $m/z = 60$ corresponde ao íon metil-formiato e indica a formação de ácido fórmico como um intermediário da reação de oxidação, ou seja, ocorre uma oxidação incompleta do metanol.

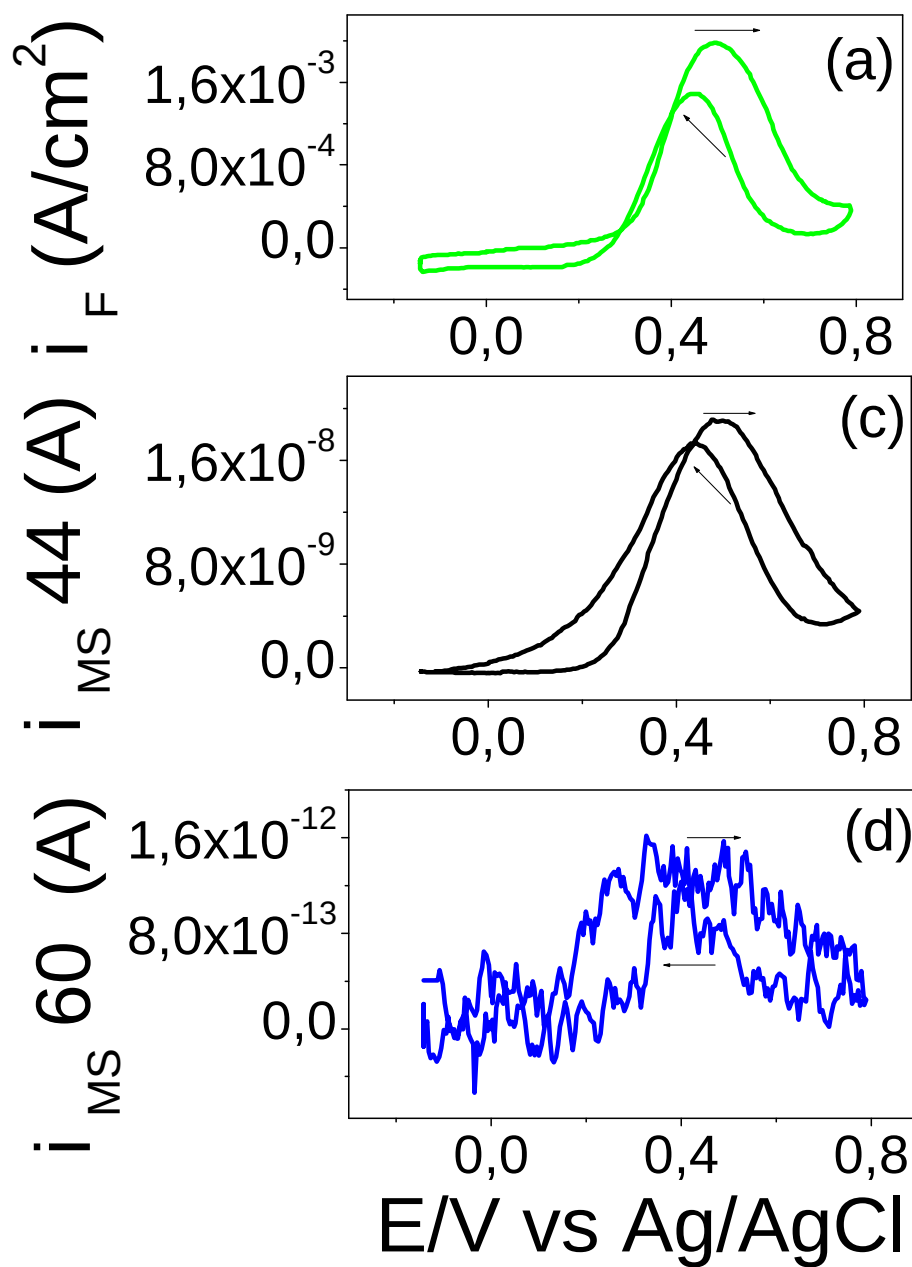


Figura 32: (a) Registro simultâneo da voltametria cíclica (VC), (b) espectrometria de massa CV (MSCV) para $m/z = 44$ e (c) MSCV para $m/z = 60$ sobre o intermetálico PtSb em solução de 0,15 mol/L CH_3OH + 0,15 mol/L H_2SO_4 . Velocidade de varredura de 2 mV/s, fluxo do eletrólito de 3,6 $\mu L/s$.

Tabela 13: Cargas obtidas a partir dos ensaios de DEMS para a oxidação do metanol sobre os intermetálicos (varredura anódica), representados nas Figuras 30, 31 e 32.

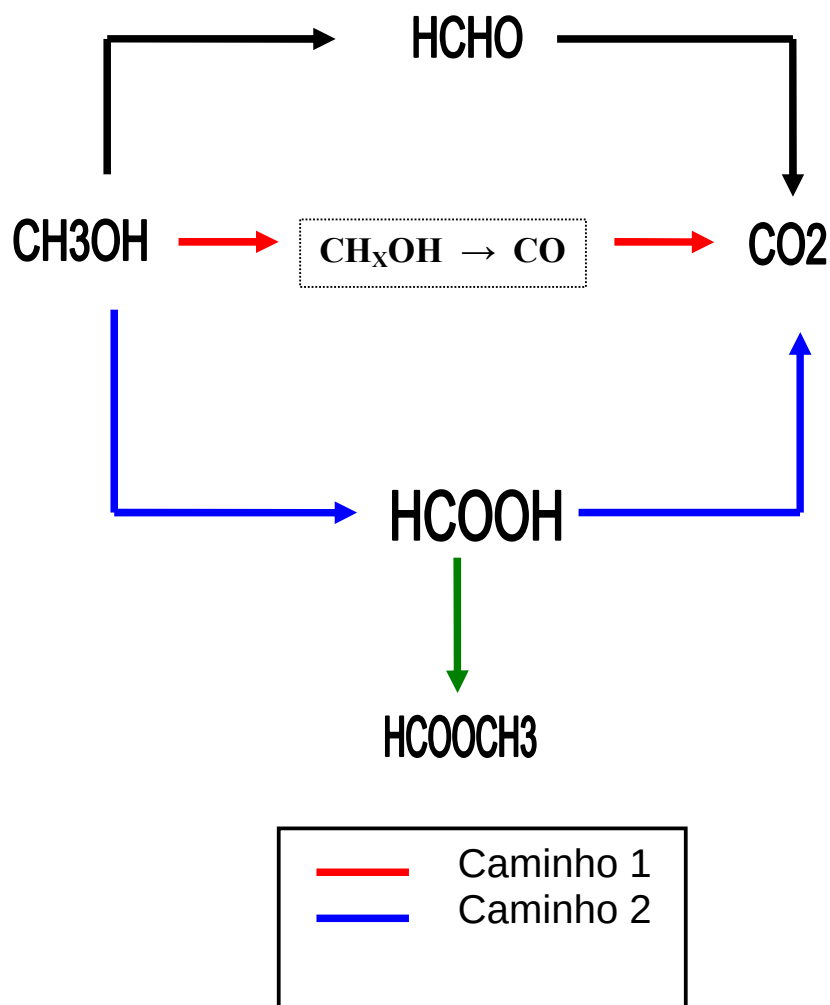
Intermetálicos	Q_{CO}	Q_{CO_2}	$Q_{Formiato}$	Q_{VC}	Q_{CO}/Q_{VC}	Q_{CO_2}/Q_{VC}	$Q_{Formiato}/Q_{VC}$	Q_{CO_2}/Q_{CO}	$Q_{CO_2}/Q_{Formiato}$
Pt	$9,20 \times 10^{-9}$	$4,6 \times 10^{-11}$	$7,21 \times 10^{-13}$	$1,12 \times 10^{-5}$	$82,1 \times 10^{-5}$	$4,11 \times 10^{-6}$	$64,4 \times 10^{-9}$	0,005	63,80
PtMn	$4,30 \times 10^{-9}$	$91,4 \times 10^{-11}$	$1,75 \times 10^{-13}$	$9,16 \times 10^{-5}$	$4,70 \times 10^{-5}$	$9,98 \times 10^{-6}$	$1,91 \times 10^{-9}$	0,212	5222,8
PtMo	-----	$16,0 \times 10^{-11}$	-----	$1,64 \times 10^{-5}$	-----	$9,75 \times 10^{-6}$	-----	-----	-----
PtSb	-----	284×10^{-11}	$4,30 \times 10^{-13}$	$36,0 \times 10^{-5}$	-----	$7,89 \times 10^{-6}$	$1,19 \times 10^{-9}$	-----	6604,6
PtSn	-----	$5,77 \times 10^{-11}$	-----	$1,42 \times 10^{-5}$	-----	$4,06 \times 10^{-6}$	-----	-----	-----

Através da análise das cargas das massas (Tabela 13), notamos que, com exceção do PtSn, os demais intermetálicos apresentaram um aumento na carga do Q_{CO_2} / Q_{VC} comparados com a Platina, ou seja, esses materiais geram maior quantidade de CO_2 que a platina, sendo assim, haverá uma maior eficiência na conversão direta do combustível a CO_2 .

O intermetálico PtMn apresentou um aumento na carga do Q_{CO_2} / Q_{CO} quando comparados com a platina. Este resultado confirma o fato do CO não ser o fator limitante destas superfícies, ou seja, há um favorecimento do caminho de oxidação direta do combustível a CO_2 sobre esse intermetálico. E verifica-se através da $Q_{CO_2} / Q_{Formiato}$, que o processo de oxidação via ácido fórmico não é favorecido, pelo fato da quantidade de CO_2 produzida ser maior que a de metil-formiato.

Para o PtSb a oxidação do metanol provavelmente ocorre via ácido fórmico, pelo fato de produzir metil-formiato em sua reação, no entanto o aumento da $Q_{CO_2} / Q_{Formiato}$, demonstra que a oxidação não ocorre de forma incompleta, pois a quantidade de CO_2 é maior que a de metil-formiato.

A existência de vários intermediários na oxidação do metanol é de consenso de diversos pesquisadores, entretanto ainda não está completamente esclarecido o mecanismo pelo qual esta oxidação ocorre. A seguir apresenta-se o mecanismo de duplo-caminho do metanol, Esquema 2, a partir do qual é possível sugerir o caminho preferencial para que a oxidação do metanol ocorra sobre a superfície da Pt e dos intermetálicos.



Esquema 2: Mecanismo de duplo-caminho para a oxidação do metanol.

Os intermetálicos PMo e PtSn, apresentaram um processo de oxidação via Caminho 1, ou seja, a oxidação do metanol provavelmente ocorre diretamente a CO₂, após a oxidação do CO_{ads}. O intermetálico PtMn apresentou um processo de oxidação do metanol via Caminho 1 e 2, no entanto, através das análises das cargas verifica-se que o Caminho 2 não é o preferencial, pelo fato da quantidade de carga de CO produzida ser maior que a carga de metil-formiato.

O intermetálico PtSb mostrou um processo de oxidação via Caminho 2, pelo fato de ter detectado o metil-formiato e não o CO.

Todas essas diferenças encontradas para os intermetálicos analisados podem estar relacionadas a variação da densidade eletrônica superficial. Além disso, estes efeitos são condizentes com o conceito de que, neste tipo de sistema, o desempenho catalítico é resultado de uma combinação do aumento da ativação e da presença de óxidos de superfície a baixos potenciais.

6 CONCLUSÕES

O método de preparação dos eletrocatalisadores, desenvolvidos para estes estudos permitiu a obtenção de materiais ativos para a eletro-oxidação do ácido fórmico e do metanol.

Pode-se concluir que a oxidação do ácido fórmico, obtida a partir dos resultados da avaliação eletroquímica dos intermetálicos ordenados PtMn, PtMo, PtPb, PtSb e PtSn proporcionaram um deslocamento do potencial de início de oxidação, para valores menos positivos, da ordem de 200mV quando comparados à Pt; indicando assim uma menor energia necessária para que o processo de oxidação do ácido fórmico ocorra sobre essas superfícies. No entanto, os intermetálicos PtMn e PtSb apresentaram uma diminuição na densidade de corrente de pico com o decorrer dos ciclos, sugerindo que algum tipo de bloqueio e/ou desativação da superfície eletródica deva estar ocorrendo com o decorrer da reação.

Através dos estudos cinéticos realizados, foi observado um aumento da densidade de corrente cinética (i_k), em relação a Pt, para os intermetálicos PtMn e PtPb, sugerindo que esses intermetálicos devam ter alcançado uma densidade eletrônica dos sítios de adsorção adequadas para a ocorrência da reação eletródica, proporcionando um incremento cinético no processo global.

O estudos mecanísticos mostraram que para PtMn a diminuição da corrente não inibe a eficiência desse intermetálico na oxidação do CO e que os demais intermetálicos apresentaram apenas uma clara detecção de CO₂, sugerindo uma oxidação direta do combustível.

A partir dos resultados obtidos da avaliação eletroquímica dos intermetálicos ordenados PtMn, PtMo, PtPb, PtSb e PtSn frente a oxidação do metanol, pode-se concluir que, quando comparados à Pt, esses materiais apresentam aparente estabilidade nas condições experimentais de interesse na oxidação de combustíveis orgânicos utilizados em células a combustível; todos os intermetálicos proporcionaram um deslocamento catódico do “onset potential” para a oxidação do metanol da ordem de 90mV quando comparados à Pt e uma melhora no desempenho com o decorrer do tempo de reação, sugerindo não serem susceptíveis a algum processo de bloqueio superficial.

Através dos estudos cinéticos realizados, foi observado um aumento da densidade de corrente cinética (i_k), em relação a Pt, para os intermetálicos PtMn, PtPb, PtSb e PtSn, sugerindo que esses intermetálicos devam ter alcançado uma densidade eletrônica dos sítios de adsorção adequadas para a ocorrência da reação eletrodica, proporcionando um incremento cinético no processo global.

Verificou-se que os estudos de ácido fórmico serviram de modelo para a análise apenas dos intermetálicos PtMn e PtSb, pois os demais mostraram um processo de oxidação do metanol via CO e não via ácido fórmico. E nos estudos de ácido fórmico verificou-se que esses intermetálicos apresentam uma maior carga de CO₂ em relação ao CO, confirmando para o PtSb o caminho de oxidação via ácido fórmico, ou seja a detecção do metil-formiato não faz com que a oxidação ocorra de forma incompleta. Para o PtMn os estudos de ácido fórmico sugerem um caminho via CO e nos estudos de metanol esse caminho preferencial é comprovado.

Todos os intermetálicos apresentaram resultados satisfatórios frente à oxidação dos compostos orgânicos, ácido fórmico e metanol, o que os qualifica como promissores materiais eletródicos para utilização como ânodos numa célula a combustível. Não menos importante, deve-se salientar que a estratégia metodológica utilizada permitiu obter informações significativas para a compreensão da eletrocatalise das reações envolvidas. Estudos complementares deverão ser realizados para aprofundar a investigação sobre a influência das propriedades estruturais dos intermetálicos na eletrocatalise de reações de interesse em células a combustível.

7 REFERÊNCIAS

- Alavi, A., A.Y. Lozovoi and M.W. Finnis. Pressure-Induced Isostructural Phase Transition in Al-Rich NiAl Alloys. Physical Review Letters. v.83, n.05, p. 979-982. 1999.
- Bard, A.J. and L.R. Faulkner. Electrochemical Methods- Fundamentals and Applications. New York: John Wiley & Sons. 1980. 718p.
- Batista, E.A., G.R.P. Malpass, A.J. Motheo and T. Iwasita. New insight into the pathways of methanol oxidation. Electrochemistry Communications. v. 05, p. 843-846. 2003.
- Bock, C., M.-A. Blakely and B. MacDougall. Characteristics of adsorbed CO and CH₃OH oxidation reactions for complex Pt/Ru catalyst systems. Electrochimica Acta. v. 50, n. 12, p. 2401-2414. 2005.
- Bonilla, S.H., C.F. Zinola, J. Rodriguez, V. Diaz, M. Ohanian, S. Martinez and B.F. Giannetti. Catalytic effects of ruthenium and osmium spontaneous deposition on platinum surfaces toward methanol oxidation. Journal of Colloid and Interface Science. v. 288, n. 02, p. 377-386. 2005.
- Bock, C., M.-A. Blakely and B. MacDougall. Characteristics of adsorbed CO and CH₃OH oxidation reactions for complex Pt/Ru catalyst systems. Electrochimica Acta. v. 50, p. 2401-2414. 2005.
- Breiter, M., H. Kammermaier and C. A. Knorr. Phase-boundary impedance of precious-metal electrodes in the region of hydrogen adsorption. I. Activated platinum electrodes. Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie. v. 60, p. 37-47. 1956.
- Brockris, J. O. M. and S. U. M. Khan. Surface Electrochemistry: A molecular level approach. New York: Plenum Press. 1993. 1014 p.
- Bruckestein, S. and J. Corneau. Journal Discussions Faraday Society. v. 56, p. 285. 1973.
- Camara, G.A., R. B. de Lima and T. Iwasita. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. Electrochemistry Communications. v. 06, n. 08, p. 812-815. 2004.
- Campbell, S.A. and R.Parsons. Effect of Bi and Sn adatoms on formic acid and methanol oxidation at well defined platinum surfaces. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. v.88, n.6, p. 833-941. 1992.
- Cao, D. and S.H.Bergens. An organometallic deposition of ruthenium adatoms on platinum that self poisons at a specific surface composition. A direct methanol fuel cell using a platinum-ruthenium adatom anode catalyst. Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 533, p. 91-100. 2002.

Carrete, L., K.A.Friedrich and U.Stimming. Fuel Cells – Fundamentals and Applications. Fuel Cells. 2001. v.01. n. 01.

Casado-Rivera, E., Z. Gal, A. C. D. Angelo, C. Lind, F. J. Disalvo and H. D. Abruna. Electrocatalytic oxidation of formic acid at an ordered intermetallic PtBi surface. Chemphyschem, v.04, n.2, p.193-199. 2003.

Casado-Rivera, E., D. J. Volpe, L. Alden, C. Lind, C. Downie, T. Vazquez-Alvarez, A. C. D. Angelo, F. J. Disalvo and H. D. Abruna. Electrocatalytic activity of ordered intermetallic phases for fuel cell applications. Journal of the American Chemical Society, v.126, n.12, p.4043-4049. 2004.

Chang, Si.-C., Y. Ho and M. J. Weaver. Applications of real-time infrared spectroscopy to electrocatalysis at bimetallic surfaces. I. Electrooxidation of formic acid and methanol on bismuth-modified Pt(111) and Pt(100). Surface Science. v. 265, n. 1-3, p. 81-94. 1992.

Choi, J.-H., K.-W. Park, B.-K. Kwon and Y.-E. Sung. Methanol oxidation on Pt/Ru, Pt/Ni and Pt/Ru/Ni anode electrocatalysts at different temperatures for DMFCs. Journal of the Electrochemical Society. v.150, n. 07, p. A973-A978. 2003.

Christov, M. and K. Sundmacher. Simulation of methanol adsorption on Pt/Ru catalysts. Surface Science v. 547, n.1-2, p. 1-8. 2003.

Chrzanowski, W. and A. Wieckowski. Surface structure effects in platinum/ruthenium methanol oxidation electrocatalysis. Langmuir. v. 14, n. 08, p. 1967-1970. 1998.

Chrzanowski, W., H.Kim and A. Wieckowski. Enhancement in methanol oxidation by spontaneously deposited ruthenium on low-index platinum electrodes. Catalysis Letters. v. 50, n. 1-2, p. 69-75. 1998.

Chu, D. and R. Jiang. Novel electrocatalysts for direct methanol fuel cells. Solid State Ionics. vol. 148, n. 3-4, p. 591-599. 2002.

Clavilier, J., Fernandezvega, A., J.M. Feliu and Aldaz, A. Heterogeneous Electrocatalysis on Well Defined Platinum Surfaces Modified by Controlled Amounts of Irreversibly Adsorbed Adatoms .1. Formic-Acid Oxidation on the Pt (111) - Bi System. Journal of Electroanalytical Chemistry. v.258, n.1, p.89-100. 1989.

Climent, V., E. Herrero and J.M. Feliu. Electrocatalysis of formic acid and CO oxidation on antimony-modified Pt(111) electrodes. Electrochimica Acta, v. 44, p.1403-1414. 1998.

Dollard, L., R.W. Evans and G. A. Attard. 2-Dimensional bismuth + arsenic alloys supported on Pt(111) - an electrochemical study. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.345, n.1-2, p.205-221. 1993.

Dubau, L., F. Hahn, C. Coutanceau, J.-M. Leger and C. Lamy. On the structure effects of bimetallic PtRu electrocatalysts towards methanol oxidation. Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 554-555, p. 407-415. 2003.

El-Shafei, A.A., H.M. Shabanah and M.N.H. Moussa. Electrocatalytic oxidation of formic acid on Pt binary and ternary electrodes in H_3PO_4 . Journal of Electroanalytical Chemistry. v.362, p. 159-165. 1993.

Evans, R. W. and G.A. Attard. The redox behaviour of compressed bismuth overlayers irreversibly adsorbed on Pt(111). Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 345, p. 337-350. 1993.

Feliu, J. M., E. Herrero and M. J. Llorca. Effect of foreign adatoms adsorbed on well-defined platinum- electrodes on formic-acid oxidation. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, v. 210, p.294. 1995.

Friedrich, K.A., K.-P. Geyzers, U. Linke, U. Stimming and J. Stumper. CO adsorption and oxidation on a Pt(111) electrode modified by ruthenium deposition: an IR spectroscopic study. Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 402, p. 123-128. 1996.

Gasteiger, H. A., N. M. Markovic and P. N. Ross Jr. Electrooxidation of CO and H_2/CO Mixtures on a Well-Characterized Pt_3Sn Electrode Surface. Journal of Physical Chemistry. v. 99, p. 8945-8949. 1995.

Gasteiger, H. A., N. M. Markovic and P. N. Ross Jr. H_2 and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 1. Rotating Disk Electrode Studies of the Pure Gases Including Temperature Effects. Journal of Physical Chemistry. v. 99, n. 20, p. 8290-8301.1995.

Gasteiger, H. A., N. M. Markovic and P. N. Ross Jr. H_2 and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 2. Rotating Disk Electrode Studies of CO/H_2 Mixtures at 62 °C. Journal of Physical Chemistry. v. 99, n. 45 , p. 16757-16767. 1994.

Gileadi, E. Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Material Scientists. New York: VCH Publishers. 1993. 597 p.

Gurau B., R. Viswanathan, R.X. Liu, T.J. Lafrenz, K.L. Ley, E.S. Smotkin, E. Reddington, A. Sapienza, B.C. Chan, T.E. Mallouk and S. Sarangapani. Structural and electrochemical characterization of binary, ternary and quaternary platinum alloy catalysts for methanol electro-oxidation. Journal of Physical Chemistry B. v. 102, p. 9997-10003. 1998.

Hayden, B.E. The promotion of CO electro-oxidation on platinum-bismuth as a model for surface mediated oxygen transfer. Catalysis Today. v. 38, n. 04, p. 473-481. 1997.

Herrero, E., M.J. Llorca, J.M. Feliu and A. Aldaz. Oxidation of formic acid on Pt(100) electrodes modified by irreversibly adsorbed tellurium. Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 383, p. 145-154. 1994.

Herrero, E., W. Chrzanowshi and A. Wieckowski. Dual path mechanism in methanol electrooxidation on a platinum electrode. Journal of Physical Chemistry. v. 99, p. 10423-10424. 1995.

Hogarth, M.P., J. Munk, A. K. Shukla and A. Hamnett. Performance of carbon-cloth bound porous-carbon electrodes containing an electrodeposited platinum catalyst towards the electrooxidation of methanol in sulphuric acid electrolyte. Journal of Applied Electrochemistry. v. 24, n. 01, p. 85-88. 1994.

Honma, I. and T.Toda. Temperature dependence of kinetics of methanol electro-oxidation on PtSn alloys. Journal of the Electrochemical Society. v. 150, n. 12, p. A1689-A1692. 2003.

Ishikawa, Y., M.-S Liao and C.R. Cabrera. Oxidation of methanol on platinum, ruthenium and mixed Pt-M metals (M=Ru, Sn): a theoretical study. Surface Science. v. 463, n. 01, p. 66-80. 2000.

Iúdice de Souza, J.P., T. Iwasita, F.C. Nart and W. Vielstich. Performance evaluation of porous electrocatalysts via normalization of the active surface. Journal of Applied Electrochemistry. v. 30, n. 01, p. 43-48. 2000.

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

Jayaraman, S., T.F. Jaramillo, S-H. Baeck and E.W. McFarland. Synthesis and characterization on Pt-WO₃ as methanol oxidation catalysts for fuel cells. Journal of Physical Chemistry B. v. 109, p. 22958-22966, 2005.

Jung, G.Y., H.S. Park and C. K. Rhee. Contrasting electrochemical behavior of irreversibly adsorbed Sb monolayer on Pt(100) and Pt(111) single crystal electrode surfaces. Journal of Electroanalytical Chemistry. v.453, n.1-2, p.243-247. 1998.

Kardash, D., C. Korzeniewski and N. Markovic. Effects of thermal activation on the oxidation pathways of methanol at bulk Pt-Ru alloy electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 500, p. 518-523. 2001.

Kita, H. and T. Katagiri. Electrochemical oxidation of HCOONa on Pt in acidic solutions. Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 220, p. 125. 1987.

Kizhakevariam, N. and E.M. Stuve. Coadsorption of bismuth with electrocatalytic molecules: A study of formic acid oxidation on Pt(100). Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. v. 8, n. 03, p. 2557-2562. 1990.

Krausa, M. and W. Vielstich. Study of the electrocatalytic influence of Pt/Ru and Ru on the oxidation of residues of small organic molecules. Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 379, p. 307-314.1994.

Lamy, C., J.M.Léger, S.Srinivasan, J.O.M.Brockris and R.E.White. In Modern Aspects of Electrochemistry. New York: Plenum Publishers. 2001. v. 34.

Leiva, E., T. Iwasita, E. Herrero and J.M.Feliu. Effect of adatoms in the electrocatalysis of HCOOH oxidation. A theoretical model. Langmuir. v.13, n. 23, p.6287-6293. 1997.

Llorca, M.J., E. Herrero, J. M. Feliu and A. Aldaz. Formic-acid oxidation on Pt(111) electrodes modified by irreversibly adsorbed aelenium. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.373, n.1-2, p.217-225. 1994.

Lima, A., C. Countanceau, J.-M. Léger and C.Lamy. Investigation of ternary catalysts for methanol electrooxidation. Journal Applied Electrochemistry. v. 31, n. 04, p. 379-386. 2001.

Lin, W.F., M.S. Zei, M. Eiswirth, G. Ertl, T. Iwasita and W. Vielstich. Electrocatalytic activity of Ru-modified Pt (111) electrodes toward CO oxidation. Journal of Physical Chemistry B, v.103, n.33, p.6968-6977. 1999.

Markovic, N., H.A.Gasteiger, P.N.Ross Jr, X. Jiang, I. Villegas and M.J. Weaver. Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces. Electrochimica Acta. v. 40, n. 01, p. 91-98. 1995.

Massalski, T.B. Binary Alloy Phase Diagrams. ASM International: The Materials Information Society. v. 03. 2 ed. 1990.

Moffatt, W. G. Binary Phase Diagrams Handbook: General Electric Co. 1976.

Mukerjee, S., S.J. Lee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, J.R. Giallombard and E.S. de Castro. Investigation of enhanced CO tolerance in proton exchange membrane fuel cells by carbon supported PtMo alloy catalyst. Electrochemical and Solid State Letters. v. 02, n. 01, p. 12-15. 1999.

Okamoto, H. and N. Tanaka. Potential oscillation mechanism for formaldehyde oxidation on platinum. Electrochimica Acta. v. 38, p. 503. 1993.

Okamoto, H., W. Kon and Y. Mukouyama. Stationary voltammogram for oxidation of formic acid on polycrystalline platinum. Journal of Physical Chemistry B. v. 108, p. 4432-4438. 2004

Okamoto, H., W. Kon and Y. Mukouyama. Five current peaks in voltammograms for oxidations of formic acid, formaldehyde and methanol on platinum. Journal of Physical Chemistry B. v. 109, p. 15659-15666. 2005.

Oliveira, R.T.S., M.C. Santos, B.G. Marcussi, P.A.P. Nascente, L.O.S. Bulhões and E.C. Pereira. The use of a metallic bilayer for the oxidation of small organic molecules. Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 575, p. 177-182. 2005.

Pletcher, D. and V. Solis. A further investigation of the catalysis by lead ad-atoms of formic acid oxidation at a platinum anode. Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 131, p. 309-323. 1982.

Profeti, L.P.R., D. Profeti and P. Olivi. Atividade eletrocatalítica de eletrodos compostos por Pt, RuO₂ e SnO₂ para a eletrooxidação de formaldeído e ácido fórmico. Eclética Química. v. 30, n. 01, p. 75-83. 2005.

Reddington E., A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E.S. Smotkin and T.E. Mallouk. Combinatorial electrochemistry: A highly parallel, optical screening method for discovery of better electrocatalysts. Science. v. 280, p. 1735-1737. 1998.

Rodriguez, J. A., R. A. Campbell and D. W. Goodman. Electron-Donor Electron-Acceptor Interactions in Bimetallic Surfaces - Theory and Xps Studies. Journal of Physical Chemistry. v.95, n.15, p.5716-5719. 1991a.

_____. Electronic Interactions in Bimetallic Systems - Core-Level Binding-Energy Shifts. Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, v.9, n.3, p.1698-1702. 1991b.

Sauthoff, G. Intermetallics. Weinheim. VCH. 1995. 165p.

Schmidt, T.J., B. N. Grgur, R. J. Behm, N. M. Markovic and P. N. Ross. Bi adsorption on Pt(111) in perchloric acid solution: A rotating ring-disk electrode and XPS study. Physical Chemistry Chemical Physics. v.2, n.19, p.4379-4386. 2000.

Shibata, M. and S. Motoo. Comparison of experimental methods in electrocatalysis by ad-atoms .1. Bi and Pb ad-atoms for formic-acid oxidation on Pt. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.188, n.1-2, p.111-120. 1985.

Smith, S.P.E., E. Casado-Rivera and H.D.Abruna. Application of diferential electrochemical mass spectrometry to the electrocatalytic oxidation of formic acid at a modified Bi/Pt electrode surface. Journal of Solid State Electrochemistry. 2003.

Smith, S.P.E., K.F.Ben-Dor and H.D.Abruna. Poison formation upon the dissociative adsorption of formic acid on bismuth-modified stepped platinum electrodes. Langmuir. v. 16, n.2, p. 787-794. 2000.

Smith, S.P.E., K.F.Ben-Dor and H.D. Abruna. Structural effects on the oxidation of HCOOH by bismuth-modified Pt(111) electrodes with (100) monatomic steps. Langmuir. v.15, n.21, p.7325-7332. 1999.

Smith, S. P. E. and H.D. Abruna. Structural effects on the oxidation of HCOOH by bismuth modified Pt(111) electrodes with (110) monatomic steps. Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 467, p. 43-49. 1999.

Ticianelli, E.A. and E.R. Gonzalez. Eletroquímica: Princípios e aplicações. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. 1998.

Vidakovic, T., M. Christov and K. Sundmacher. Rate expression for electrochemical oxidation of methanol on a direct methanol fuel cell anode. Journal of Electroanalytical Chemistry. vol. 580, p. 105-121. 2005.

Vielstich, W. Encyclopedia of Electrochemistry – Interfacial kinetics and mass transport. vol. 02, p.467-51. 2003.

Vielstich, W. and X.H. Xia. Comments on "Electrochemistry of Methanol at Low Index Crystal Planes of Platinum: An Integrated Voltammetric and Chronoamperometric study". Journal of Physical Chemistry. v. 99, n. 25, p. 10421-10422. 1995.

Vijayaraghavan, G., L. Gao and C. Korzeniewski. Methanol electrochemistry at carbon-supported Pt and PtRu fuel cell catalysts: Voltammetric and in situ infrared spectroscopic measurements at 23 and 60 degrees C. Langmuir. v.19, n.6, p.2333-2337. 2003.

Wang, H.S. Chinese Journal of Chemistry. v. 21, n. 10, p. 1330-1334. 2003.

Wang, K., H.A. Gasteiger, N.M. Markovic and P.N. Ross Jr. On the reaction pathway for methanol and carbon monoxide electrooxidation on Pt-Sn alloy versus Pt-Ru alloy surfaces. Electrochimica Acta. vol. 41, n.16, p. 2587-2593. 1996.

Wetbrock, J. H. Intermetallic Compounds. New York: John Wiley & Sons. 1967.

White, P. S., J. R. Rodgers and Y. Le Page. CRYSTMET: a database of the structures and powder patterns of metals and intermetallics. Acta Cryst., v. B58, p. 343-348. 2002.

Wittstock, G., A. Strubing, R. Szargan and G. Werner. Glucose oxidation at bismuth-modified platinum electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 444, p. 61-73. 1998.

Willsau, J., O. Wolter and J. Heitbaum. On the nature of the adsorbate during methanol oxidation at platinum A DEMS study. Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 185, n. 01, p. 163-170. 1985.

Willsau, J., O. Wolter and J. Heitbaum. Does the oxide layer take part in the oxygen evolution reaction on platinum? A DEMS study. Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 195, n. 02, p. 299-306. 1985.

Yang, Y.-Y., Z.-Y. Zhou and S.-G. Sun. In situ FTIRS studies of kinetics of HCOOH oxidation on Pt(110) electrode modified with antimony adatoms. Journal of Electroanalytical Chemistry. v. 500, p. 233-240. 2001.

Zhang L. and D. Xia. Electrocatalytic activity of ordered intermetallic PtSb for methanol electro-oxidation. Applied Surface Science. v. 252, p. 2191-2195. 2006.

Zhdanov, V. P. and B. Kasemo. The effect of oxide formation on bistability in CO oxidation on Pt. Journal of Catalysis. v. 220, n. 2, p.478-485. 2003.