

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO**

**Programa de pós-graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais**

**Maria Elenice dos Santos**

***Síntese e caracterização de Intermetálicos  
Ordenados binários de Ouro: Potenciais  
eletrocatalisadores de reações em células a  
combustível***

**Bauru**

**2010**

**Maria Elenice dos Santos**

***Síntese e caracterização de Intermetálicos  
Ordenados binários de Ouro: Potenciais  
eletrocatalisadores de reações em células a  
combustível***

Dissertação apresentada a  
Universidade Estadual Paulista-  
Unesp, como requisito à obtenção  
do título de mestre em Ciência e  
Tecnologia dos Materiais (POSMat).

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo.

**Bauru**

**2010**

SANTOS, Maria Elenice.

Síntese e Caracterização de Intermetálicos Ordenados binários de Ouro: Potenciais eletrocatalisadores de reações em células a combustível. Maria Elenice dos Santos. - Bauru: Universidade Estadual Paulista, 2010.

91 f.

Dissertação - Universidade Estadual Paulista.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo.

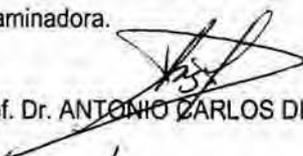
1. Compostos intermetálicos. 2. Configuração geométrica. 3. Densidade eletrônica.

I - Síntese e Caracterização de Intermetálicos Ordenados binários de Ouro: Potenciais eletrocatalisadores de reações em células a combustível.

II - Universidade Estadual Paulista.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE MARIA ELENICE DOS SANTOS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 18 dias do mês de março do ano de 2010, às 14:00 horas, no(a) Sala 01 da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DIAS ANGELO do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. ADELINO DE AGUIAR COELHO do(a) Departamento de Física Aplicada / Universidade Estadual de Campinas, Prof. Dr. SÉRGIO GAMA do(a) Departamento de Ciências Exatas e da Terra / Universidade Federal de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de MARIA ELENICE DOS SANTOS, intitulada "SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE INTERMETÁLICOS ORDENADOS BINÁRIOS DE OURO: POTENCIAIS ELETROCATALISADORES DE REAÇÕES EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL". Após a exposição, a discente foi argüida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: A\_P\_R\_O\_V\_A\_D\_O . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DIAS ANGELO

  
Prof. Dr. ADELINO DE AGUIAR COELHO

  
Prof. Dr. SÉRGIO GAMA

Aos meus pais José e Maria, que me moldaram  
o caráter, ensinaram-me o valor da palavra  
dada e fizeram esforços incalculáveis para  
fazer de mim tudo o que hoje sou.

Mesmo que se compreenda que o significado de um conceito jamais será definido com precisão absoluta, alguns conceitos são parte integrante dos métodos da ciência, pelo fato de representarem, pelo menos por algum tempo, o resultado final do desenvolvimento do pensamento humano desde um passado assaz remoto; eles podem mesmo ter sido herdados e são, qualquer que seja o caso, instrumentos indispensáveis na execução do trabalho científico em nosso tempo.  
(Werner Heisenberg).

## AGRADECIMENTOS

Durante o tempo em que estive empenhada em desenvolver este trabalho, algumas pessoas se fizeram presentes nos momentos cruciais, importantes, difíceis, cômicos, estressantes, momentos em que tudo parecia impossível de se concretizar e principalmente no momento final da criação deste trabalho. Vocês merecem mais que uma salva de palmas e mais que um simples “Obrigado!”.

A você, Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo, pela crença na minha vontade de aprender, pela disposição em ensinar, uma, duas, tantas vezes.

Aos companheiros de trabalho Leandro, Letícia, Talita, Tatiane, Danilo, Bruna, Marcelo, Neide, Vinícius, Nágila, Francielle e Taís pelas experiências compartilhadas, pelos momentos alegres vividos e pelo conhecimento juntamente construído.

Ao Leandro, em especial, pela revisão deste trabalho.

Ao namorado Ernesto de Cicco pelo carinho, confiança, incentivo moral e principalmente pela paciência.

Ao William, Carlos e Adelino pela grande ajuda nos reparos e programação do forno de fusão.

À minha banca examinadora, Prof. Dr. Adelino de Aguiar Coelho, Prof. Dr. Carlos Alberto Soufen e Prof. Dr. Sérgio Gama, pela análise e estudo deste trabalho, mas principalmente pelos ensinamentos e correções daquilo que ainda não compreendo bem.

*A todos vocês, o meu mais nobre agradecimento!*

## RESUMO

Fases Intermetálicas Ordenadas têm sido utilizadas na eletrocatalise devido sua alta estabilidade físico-química e a reprodutibilidade de sua estrutura ordenada por todo o corpo do material. A configuração geométrica e a densidade eletrônica do metal ativo nas reações são a razão pela qual o CO envenena a superfície catalisadora causando uma redução na eficiência e impedindo que sistemas geradores de energia, como as células a combustível, conquistem o mercado. O grande diferencial dos compostos intermetálicos é que a disposição geométrica e a densidade eletrônica podem ser variadas de modo a não mais favorecer às fortes adsorções do Monóxido de Carbono. Para comprovar a eficiência do processo de síntese e confirmar a formação bem sucedida dos compostos intermetálicos, uma criteriosa caracterização física das Fases Intermetálicas é fundamental e indispensável, antes de submetê-las a sistemas envolvendo a oxidação de combustíveis. No que diz respeito à caracterização superficial, estrutural, composicional e eletrônica, as Fases Intermetálicas estarão bem caracterizadas se forem submetidas às técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura com Detecção de Energia Dispersiva por Raios X (MEV-EDX) e Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (EFX). O objetivo deste trabalho foi obter as Fases Intermetálicas Ordenadas AuSb<sub>2</sub>, AuCu, AuSn, AuIn e caracterizá-las utilizando as técnicas acima citadas. Para a fusão foi utilizado um forno de arco voltaico com eletrodo não consumível de Tungstênio, sob atmosfera inerte de Argônio, seguido de um tratamento térmico em forno resistivo com temperatura pré-estabelecida para cada composto intermetálico. A caracterização física se deu através dos equipamentos Difrátometro Rint-Ultima (K $\alpha$ ,  $\lambda$ = 1,5406 Å), Microscópio BX51M OLYMPUS/ INFINITY, equipamento LEO-440 com detector OXFORD 7060 e linha de luz D04A-SXS de uma fonte Síncrotron Al K $\alpha$  (1486,6 eV). Dados de DRX atestaram para uma excelente cristalinidade dos materiais, além do que uma transformação da célula unitária ocorreu. MEV revelou uma superfície homogênea, sem segregação de fases e sem presença de aglomerados dos metais componentes. Os resultados de EDX mostraram que a estequiometria atômica inicialmente pretendida para a formação dos Intermetálicos se manteve ao longo do processo de síntese. Por último, EFX evidenciou que uma variação na energia de ligação dos elétrons dos estados energéticos ocorreu, tanto para o Au quanto para o metal secundário (Sb e In),

provando que ambos os metais no composto intermetálico interferem entre si alterando suas densidades eletrônicas. Os resultados obtidos através de DRX, MEV-EDX e EFX configuram-se num bom indicador de que o processo de síntese foi efetivo para a formação das Fases Intermetálicas Ordenadas, de modo que esta classe especial de materiais é flexível às mudanças de estrutura geométrica e da configuração de densidade eletrônica, o que as classifica como materiais promissores para o estudo das reações eletroquímicas ocorridas na oxidação de combustíveis orgânicos.

**Palavras-chave:** Compostos intermetálicos. Configuração geométrica. Densidade eletrônica.

## RÉSUMÉ

Les phases Intermétalliques ordonnées ont été utilisés dans l'électrocatalysis à cause de sa haute stabilité physiochimique et les reproductibilité de sa structure ordonné par le corps entier de la matière. La configuration géométrique et la densité électronique du métal actif dans les réactions sont la raison par laquelle le CO empoisonne la surface catalysatrice en entraînant une réduction dans l'efficacité et en empêchant que des systèmes générateurs d'énergie, tels que les cellules à combustible, conquièrent le marché. La grande différence des composants intermétalliques c'est que l'humeur géométrique et la densité électronique peuvent être variées de sorte à ne plus favoriser aux fortes adsorptions du Monoxyde de Carbone. Pour prouver l'efficacité du processus de la synthèse et confirmer la formation bien réussie des composants intermétalliques, il est fondamental et indispensable une rigoureuse caractérisation physique des Phases Intermétalliques, avant de les soumettre à des systèmes comprenant l'oxydation de combustibles. En ce qui concerne la caractérisation superficielle, structurale, compositionnelle et électronique, les Phases Intermétalliques seront bien caractérisées si elles sont soumises aux techniques de Diffraction de Rayons X (DRX), de Microscopie Électronique à Balayage avec Détection d'Énergie à Rayons X (MEB-EDX) et de Spectroscopie Photo-électronique à Rayons X (XPS). L'objectif de ce travail était obtenir les Phases Intermétalliques ordonnées AuSb<sub>2</sub>, AuCu, AuSn, AuIn et les caractériser en employant les techniques mentionnées ci-dessus. Pour la fusion un four de arc voltaïque a été utilisé avec électrode aucun consommable de Tungstène, sous atmosphère inerte d'Argon, suivre par un traitement thermique dans le four resistive avec pré-established de la température pour chaque composant intermétallique. La caractérisation physique a senti à travers les matériels Rint-Ultima Diffractomètre ( $K = 1,5406 \text{ \AA}$ ), Microscope BX51M OLYMPUS / INFINITY, matériel LEO-440 avec détecteur OXFORD 7060 et ligne légère D04A-SXS d'une source Síncrotron Al K. (1486,6 eV). Des données de DRX ont certifié une excellente cristallinité des matériaux, ainsi qu'une transformation de la cellule unitaire est passé. La MEB a révélé une surface homogène, sans ségrégation de phases et sans la présence d'agglomérats des métaux composants. Les résultats d'EDX ont montré que la stœchiométrie atomique requise au début pour la formation des Intermétalliques est restée le long du processus de synthèse. Finalement, le XPS a montré qu'une variation dans l'énergie de liaison

des électrons des états d'énergie a eu lieu, tantôt pour l'Or (Au) que pour le métal secondaire (Sb et In), en prouvant que tous les deux métaux interfèrent l'un sur l'autre, en changeant leurs densités électroniques. Les résultats obtenus à travers la DRX, la MEB-EDX et la XPS sont un bon indicateur de que le processus de la synthèse a été bien réussi pour la formation des Phases Intermétalliques, de sorte que cette classe spéciale de matériaux est flexible aux changements de structure géométrique et de la configuration de densité électronique, ce qui les met comme des matériaux propices pour l'étude de l'électrochimie des réactions produites dans l'oxydation de combustibles organiques.

**Mots-clefs:** Composants intermétalliques. Configuration géométrique. Densité électronique.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1:	Forma de adsorção de uma molécula de Monóxido de Carbono sobre uma estrutura cristalina.....	23
FIGURA 2:	Forma de adsorção de uma molécula de Monóxido de Carbono sobre uma estrutura Intermetálica Ordenada.....	27
FIGURA 3:	Diagrama de fases dos elementos químicos Au e Sb (Fonte: MASSALSKI, 1990).....	29
FIGURA 4:	Diagrama de Fases dos elementos químicos Au e Cu. (Fonte: MASSALSKI, 1990).....	30
FIGURA 5:	Diagrama de Fases dos elementos químicos Au e Sn. (Fonte: MASSALSKI, 1990).....	30
FIGURA 6:	Diagrama de Fases dos elementos químicos Au e In. (Fonte: MASSALSKI, 1990).....	31
FIGURA 7:	Forno de arco voltaico. Vista lateral.....	46
FIGURA 8:	Amostra de uma Fase Intermetálica Ordenada AuSb <sub>2</sub> .....	46
FIGURA 9:	Forno resistivo. Vista frontal.....	47
FIGURA 10:	Cartão cristalográfico referente à Fase Intermetálica ordenada AuSb <sub>2</sub> extraído do banco de dados PCPDFWIN, version 2.4, JCPDS-ICDD.....	51
FIGURA 11:	Modelo de Microscópio BX51M OLYMPUS/ INFINITY, com resolução de até 2000x.....	53
FIGURA 12:	Difratograma referente à Fase Intermetálica AuSb <sub>2</sub> .....	61
FIGURA 13:	Difratograma referente à Fase Intermetálica AuCu.....	62
FIGURA 14:	Difratograma referente à Fase Intermetálica AuSn.....	62
FIGURA 15:	Difratograma referente à Fase Intermetálica AuIn.....	63

FIGURA 16:	Estrutura de cela unitária para os intermetálicos: (A) Ouro e (B) AuSb <sub>2</sub> .....	65
FIGURA 17:	Estrutura de cela unitária para os intermetálicos: (A) AuCu e (B) AuSn.....	66
FIGURA 18:	Micrografias referente à superfície da Fase Intermetálica AuCu nas resoluções de: (A) 50x, (B) 200x, (C) 500x e (D) 1000x.....	69
FIGURA 19:	Micrografias referentes à superfície da Fase Intermetálica AuIn nas resoluções de: (A) 50x, (B) 200x, (C) 500x e (D) 1000x.....	70
FIGURA 20:	(A) Micrografia referente à superfície de AuCu, com resolução de 200x e (B) Gráfico de rugosidade (intensidade luminosa X pixels) da superfície de AuCu.....	71
FIGURA 21:	(A) Micrografia referente à superfície de AuIn, com resolução de 200x e (B) Gráfico de rugosidade (intensidade luminosa X pixels) da superfície de AuIn.....	72
FIGURA 22:	Micrografias obtidas a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura para: (A) AuSb <sub>2</sub> , (B) AuCu, (C) AuSn e (D) AuIn com um aumento de 3000 vezes;.....	73
FIGURA 23:	Micrografias obtidas a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura para: (A) AuSb <sub>2</sub> , (B) AuCu, (C) AuSn e (D) AuIn com um aumento de 5000 vezes;.....	74
FIGURA 24:	Espectros de EDX referente aos materiais: A) AuSb <sub>2</sub> , B) AuCu, C) AuSn e D) AuIn.....	76
FIGURA 25:	Espectro de longa varredura obtida por XPS da superfície do Ouro puro.....	78
FIGURA 26:	Espectro de XPS da superfície do Ouro puro para os picos 4d <sub>3/2</sub> e 4d <sub>5/2</sub> .....	79
FIGURA 27:	Espectros de XPS para os picos 4d <sub>3/2</sub> e 4d <sub>5/2</sub> do Ouro puro e dos intermetálicos A) AuSb <sub>2</sub> e B) AuIn.....	80

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1:	Principais tipos de célula a combustível e suas aplicações. (WENDT et al., 2000).....	21
TABELA 2:	Sequência cronológica de aplicação das Fases Intermetálicas Ordenadas (SAUTHOFF, 1995).....	28
TABELA 3:	Quantidades de massas correspondentes a cada composto intermetálico.....	45
TABELA 4:	Valores de temperaturas utilizados no tratamento térmico para as Fases Intermetálicas Ordenadas AuSb <sub>2</sub> , AuCu, AuSn e AuIn.....	60
TABELA 5:	Parâmetros cristalográficos obtidos por comparação com os perfis da literatura para o Ouro puro e para os intermetálicos AuSb <sub>2</sub> , AuCu e AuSn.....	64
TABELA 6:	Orientação preferencial de crescimento das Fases Intermetálicas: (A) AuSb <sub>2</sub> , (B) AuCu e (C) AuSn.....	67
TABELA 7:	Distâncias interatômicas das Fases Intermetálicas Ordenadas.....	68
TABELA 8:	Composição atômica obtida a partir da análise de EDX para os materiais: (A) AuSb <sub>2</sub> , (B) AuCu, (C) AuSn e (D) AuIn.....	77
TABELA 9:	Deslocamentos sofridos pelos subníveis energéticos 4d <sub>3/2</sub> e 4d <sub>5/2</sub> das Fases Intermetálicas Ordenadas em relação ao metal puro de Ouro.....	81

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å – Angstrôns

CAC – Célula a combustível

CFC – Cúbica de Faces Centradas

CP – Curvas de Polarização

CPS – Contagem por segundo

DEO – Densidade de Estados dos Orbitais

DRX – Difração de Raios X

E(c) – Energia cinética

EDX – Energia Dispersiva por Raios X

EF – Efeito Fotoelétrico

EFX - Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X

EIVTF – Espectroscopia de Infra Vermelho por Transformadas de Fourier

E(I) – Energia de ligação

EMDE – Espectrometria de Massa de Diferencial Eletroquímico

EP – Elétrons primários

ERE – Elétrons retroespalhados

ES – Elétrons secundários

eV – Elétron-Volt

FIO – Fase Intermetálica Ordenada

ICDD – International Centre for Diffraction Data

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

MEB-EDX - Microscopie Électronique à Balayage avec Détection d'Énergie à RayonsX

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MO – Microscopia Óptica

PDF – Powder Diffraction File

VC – Voltametria Cíclica

VEDR – Voltametria de Eletrodo de Disco Rotativo

VL – Voltametria Linear

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	19
1.1 QUESTÃO ENERGÉTICA.....	19
1.2 CÉLULA A COMBUSTÍVEL.....	20
1.3 REAÇÕES ELETROCATALÍTICAS.....	22
1.4 DEPOSIÇÃO ATÔMICA.....	24
1.5 LIGAS METÁLICAS.....	25
1.6 FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS.....	26
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	36
<b>3 OBJETIVO</b> .....	43
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	44
4.1 SÍNTESE DAS FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS.....	44
4.2 PRÉ-TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE PARA CARACTERIZAÇÃO (LIMPEZA E POLIMENTO).....	47
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS.....	48
4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	48
4.3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO).....	52
4.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ENERGIA DISPERSIVA POR RAIOS X (MEV-EDX).....	54
4.2.4 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA POR RAIOS X (EFX)....	56
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	59
5.1 FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS.....	59

5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS FASES INTERMETÁLICAS	
ORDENADAS.....	60
5.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	60
5.2.2 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO).....	69
5.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM DETECÇÃO DE ENERGIA DISPERSIVA POR RAIOS X (MEV-EDX).....	73
5.2.4 MICROSCOPIA FOTOELETRÔNICA POR RAIOS X (EFX).....	78
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>83</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>86</b>
<b>8 APÊNDICE.....</b>	<b>92</b>
8.1 APÊNDICE A.....	92

# Capítulo 1

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 QUESTÃO ENERGÉTICA

Nos últimos tempos a demanda energética mundial vem crescendo bastante. Um fator fundamental capaz de reduzir os danos causados por este crescimento desenfreado seria a utilização de métodos alternativos de geração de energia que possam resolver ou amenizar a questão da emissão de poluentes em excesso que causam cada vez mais grandes impactos ambientais e a degradação do planeta, principalmente devido ao uso extensivo de combustíveis fósseis. No Brasil, devido às condições climáticas e potenciais hídricos bastante favoráveis, a distribuição energética nacional é feita, na sua grande maioria, através das redes hidrelétricas (<http://www.ambientebrasil.com.br>). Porém, um sistema único de produção de energia megaestruturado apresenta deficiências na distribuição regional, grandes impactos ambientais causados por inundações de extensas áreas, desmatamentos, quebra de relevo, danos aos recursos minerais, etc. (REIS, 2003). Diante deste quadro, é necessário buscar novas alternativas para a distribuição energética no país, de modo que se baseiem em sistemas de produção em micro escalas (ÂNGELO, 2002a), com a difusão de mini usinas de acordo com a disponibilidade das fontes primárias (água, sol, ventos, etc.). Assim, as células a combustível constituem sistemas alternativos de geração e distribuição de energia que visam proteger o meio ambiente, reduzir ou até extinguir a concentração de gases poluentes na atmosfera e evitar perda de energia na distribuição.

## 1.2 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

Células a combustível (CAC's) são dispositivos eletroquímicos capazes de produzir energia elétrica a partir de reações eletroquímicas entre um combustível (Metanol, Etanol, Etilenoglicol, Ácido Fórmico, Glicerol, Hidrogênio, etc.) e um comburente (usualmente o Oxigênio do ar) (ALDABÓ, 2004), gerando calor e formando subprodutos como resultado final de um processo termodinâmico espontâneo. O princípio de funcionamento de uma célula a combustível baseia-se no inter-relacionamento de três peças fundamentais: o eletrólito, o cátodo e o ânodo da célula utilizada (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005; TICIANELLI et. al., 2005).

Quando comparada com sistemas que produzem energia em grandes escalas, as CAC's apresentam algumas vantagens (ÂNGELO, 2002b). São elas:

- Potencialidade para atingir inúmeros pontos do território nacional antes inatingíveis e alavancar o desenvolvimento econômico destas áreas;
- Índices de emissão de poluentes extremamente baixos, senão nulos (caso em que o Hidrogênio puro é utilizado como combustível);
- Alta eficiência no funcionamento devido às mínimas limitações térmicas, o que permite que haja o reaproveitamento da energia produzida ao longo do processo;
- Funcionamento silencioso e de fácil manejo, o que possibilita sua utilização em lugares tais como escolas, hospitais, construções militares, aeronaves, etc.;
- Uma incrível versatilidade no que diz respeito ao uso de combustíveis orgânicos, fator este que torna o custo destes sistemas mais baixos;

Existe atualmente diversos tipos de CAC's (WENDT et. al, 2000; SANDSTEDE et. al., 2003; TICIANELLI et. al, 2005). A classificação dos vários modelos de tais dispositivos geradores de energia é feita em função do tipo de eletrólito utilizado. A Tabela 1 ilustra alguns exemplos de células a combustível, classificando-as de acordo com o tipo de eletrólito usado, suas vantagens e

desvantagens de uso, bem como a temperatura de atuação de cada um destes dispositivos.

**Tabela 1:** Principais tipos de célula a combustível e suas aplicações. (WENDT et al., 2000).

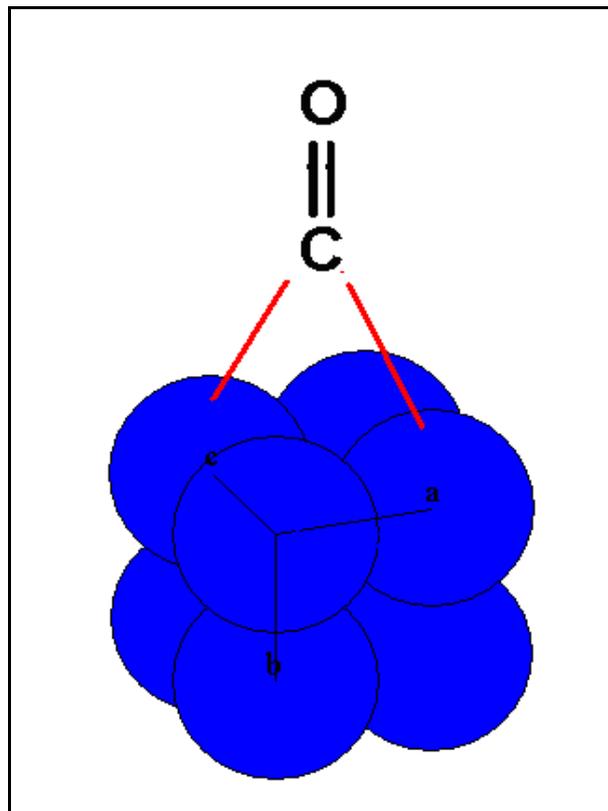
TIPO	ELETRÓLITO	TEMPERATURA	VANTAGEM	DESvantAGEM	APLICAÇÕES
AFC	KOH (30-50% m/m)	70 – 80°C	Apresentam melhores desempenhos	Suscetível ao CO <sub>2</sub> Atmosférico	-espaçonaves -aplicações militares
PEMFC	Polímero Náfion®	70 – 100°C	Elevadas Densidades de correntes	Suscetibilidade ao CO	-veículos automotores -sistemas portáteis
PAFC	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (90-100% m/m)	160 – 220°C	Tecnologia mais avançada	Eficiência limitada Pela corrosão	-unidades estacionárias -cogeração
MCFC	Mistura de Carbonatos (Na, Li e K)	600 – 800°C	Tolerância ao Co e CO <sub>2</sub>	Problemas com os Materiais	-cogeração
SOFC	ZrO <sub>2</sub>	800 – 1000°C	Alta eficiência cinética	Problemas com os Materiais	-cogeração

Embora exista uma série de vantagens que transformam as células a combustível em excelentes candidatas a solucionar o impasse energético do país, os elevados custos de produção destas ainda é um fator bastante limitante (WENDT et. al, 2000; SPINACÉ et. al., 2004). Estudos acerca de seu desenvolvimento, os quais têm se intensificado nas últimas décadas (JUSTI, 1963; KORDESCH e SIMADER, 1996; SANDSTEDE et. al., 2003; VIELSTICH et al., 2005; WENDT et. al., 2005), principalmente envolvendo o cátodo e o ânodo destes dispositivos, continuam acontecendo no âmbito de transpor suas limitações de funcionamento (ÂNGELO, 2002b, TICIANELLI et. al, 2005), buscando atingir assim um nível de confiabilidade desejável. Dessa forma, sua tecnologia ainda não se encontra plenamente estabelecida, motivo pelo qual o mercado tecnológico ainda refuta a implantação das CAC's em largas escalas (WENDT et al., 2000). Deste modo, um dos desafios a ser vencido é a busca por materiais eletródicos de elevada atividade eletrocatalítica que possam ser utilizados como cátodos e ânodos em sistemas reais de redução e oxidação, respectivamente, ocorridos nas células a combustível (GONZALEZ, 2000).

### **1.3 REAÇÕES ELETROCATALÍTICAS**

Dentre os materiais mais requeridos para atuarem como eletrocatalisadores nos processos heterogêneos ocorridos no ânodo de uma CAC, pode-se citar a Platina como um dos mais eficientes materiais catalíticos para a oxidação de pequenas moléculas (GONZALEZ, 2000; CASADO-RIVERA et. al., 2003; WENDT et. al., 2005; BARBIR, 2005; BLASINI et. al., 2006). Porém, o uso da Platina torna o sistema extremamente caro devido ao elevado custo desta. Além disso, um dos problemas cruciais enfrentados na eletrocatalise refere-se ao bloqueio irreversível da área superficial do catalisador causado pelas fortes adsorções de intermediários e/ou produtos formados ao longo do processo de quebra de moléculas à base de Carbono, oriundas de combustíveis orgânicos (INNOCENTE e ÂNGELO, 2006) ou presentes no combustível devido à reforma catalítica. Tais processos, em especial aquele em que se obtém Hidrogênio através da reforma de outros combustíveis

(TICIANELLI et. al., 2005), geram o Monóxido de Carbono (CO) como veneno (HERRERO et. al., 1995; GONZALEZ, 2000; VOLPE et. al., 2004; WENDT et. al., 2005; JAYASHREE et. al., 2005), que encontra na superfície bem estruturada da Pt um ambiente físico-químico ideal para se ligar fortemente. A Figura 1 ilustra a adsorção de uma molécula de Monóxido de Carbono, numa ligação em ponte, sobre a estrutura de um material catalisador.



**Figura 1:** Forma de adsorção de uma molécula de Monóxido de Carbono sobre uma estrutura cristalina.

Na tentativa de reduzir custos e evitar a passivação da superfície eletródica das reações envolvidas em células a combustíveis, uma proposta envolvendo superfícies modificadas por deposição de metais diferentes sobre o metal catalisador foi adotada.

## 1.4 DEPOSIÇÃO ATÔMICA

A técnica de deposição atômica foi lançada como um meio de alterar as propriedades eletrocatalíticas da superfície dos metais utilizados como eletrocatalisadores em reações anódicas. A adição de um elemento distinto sobre a superfície de um metal puro configurou-se num meio bem sucedido de alterar as distâncias entre os sítios ativos do metal solvente e num processo inter-dependente também promoveu a variação da densidade eletrônica superficial (CASADO-RIVERA et. al., 2003; PINTO et. al.; 2008). Estudos envolvendo superfícies bem estruturadas, modificadas por deposição de metais (ad-átomos) mostraram-se bem mais eficientes e menos susceptíveis ao envenenamento por CO quando comparadas àquelas cujo eletrocatalisador era constituído por apenas um metal (CLAVILIER, 1986; HANER e ROSS, 1991; HERRERO, 1995; WANG et. al., 1995; HAYDEN et. al., 1996; MACIÁ et. al., 1999; MUSTAIN et. al., 2008). Ensaio experimentais sobre a oxidação de Metanol, realizados por Morimoto e Yeager (MORIMOTO e YEAGER, 1998) os quais produziram eletrodos de Pt/Ru e Pt/Sn por eletrodeposição dos elementos puros sobre superfície de Platina, mostraram que a presença do Ru e do Sn apresentou melhores resultados na oxidação do Metanol quando comparado à superfície da Pt pura. Com relação à oxidação de Monóxido de Carbono, os resultados também foram melhores para os eletrodos Pt/Ru e Pt/Sn do que para Pt policristalina.

Ball e colaboradores (BALL et. al.; 2001) depositaram Bi sobre superfície monocristalina de Pt(111). Em seguida, submeteram os eletrodos de Pt (111) e Pt (111)/Bi à técnica de Voltametria Cíclica (em solução de HClO<sub>4</sub> à 0.1M) para uma possível comparação do desempenho eletroquímico de ambos os materiais. Os voltamogramas obtidos mostram uma redução do potencial de início de oxidação dos picos da região anódica para Pt (111)/Bi em relação a Pt (111). Segundo os autores, a área ativa do catalisador foi reduzida devido à sobreposição dos ad-átomos de Bi nos sítios de Pt, mudando a configuração da densidade eletrônica superficial da Pt e facilitando os processos de dessorção das moléculas de CO via formação de CO<sub>2</sub>, devido à formação de espécies oxigenadas (mecanismo bifuncional) (SMITH e ABRUÑA, 1999; CARBÓ et. Al., 1998; CASADO-RIVERA et. al., 2003; JAKSIC et. al., 2005; PROFETI et. al., 2005).

No entanto, a técnica de deposição atômica não se configura um método que possa ser aplicado a sistemas reais, uma vez que apresentam uma instabilidade de suas características físico-químicas. Portanto, o emprego de ligas metálicas na eletrocatalise constituiu uma forma de reproduzir os benefícios já alcançados com a utilização de átomos adsorvidos para sistemas eletroquímicos.

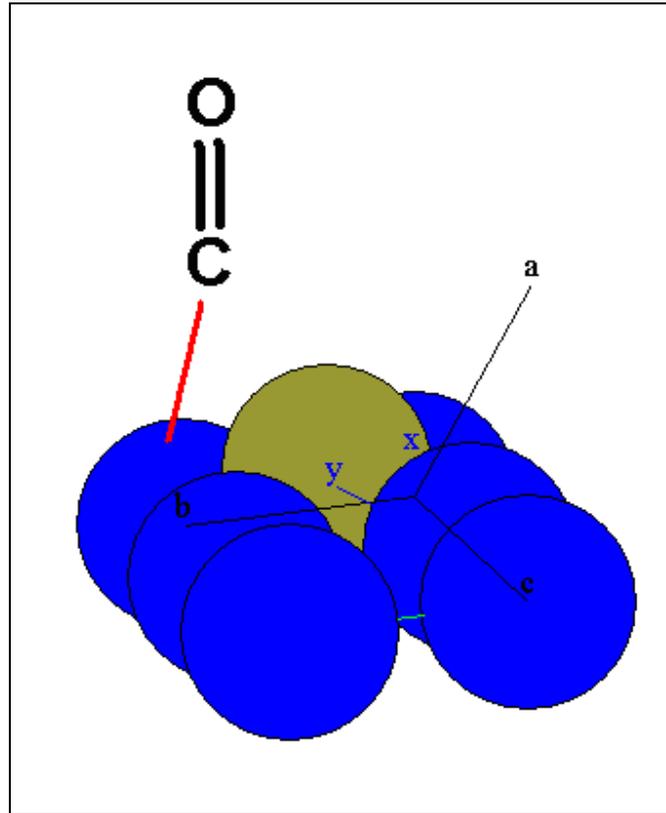
## 1.5 LIGAS METÁLICAS

Diferente dos ad-átomos, as ligas metálicas fazem parte de uma classe de materiais cujo corpo é constituído de misturas de metais preparados por meio de fusão dos componentes, seguido de uma etapa de resfriamento (SHRIVER e ATKINS, 2003). São denominadas soluções sólidas estequiométricas ou não estequiométricas nas quais os metais componentes obedecem a uma relação percentual na estequiometria molar ou atômica (MASSALSKI, 1990). Com as ligas metálicas promovendo a catálise das reações de oxidação, fatores físicos e químicos semelhantes àqueles ocorridos na presença dos ad-átomos também foram verificados (MARKOVIC et. al., 1995; GRDEN et. al., 2002; NETO et. al., 2003; TOKARZ et. al., 2007), porém neste caso os resultados obtidos alcançaram maiores proporções, pois os custos foram reduzidos devido à presença de outros metais que não o metal nobre (no caso a Pt) no corpo do catalisador, além do que uma maior versatilidade em relação ao uso dos combustíveis envolvidos nas reações tornou-se possível. Os fatores que governam as reações ocorridas sobre a superfície catalítica à base de ligas metálicas são a morfologia e a densidade eletrônica da superfície ativa (MARKOVIC et. al., 1995; XIA et. al., 1996; IWASITA, 2002; NETO et. al., 2003; PROFETTI et. al., 2005). Deste modo, fica claro que a estrutura cristalográfica e a densidade eletrônica são as características mais importantes a serem controladas na síntese dos materiais destinados à função de eletrocatalisadores. Seguindo esta linha de pensamento, as ligas metálicas constituem materiais que podem ser modificados estruturalmente, porém um controle da variação das distâncias entre os sítios ativos torna-se inviável para esta classe.

Há um consenso entre cientistas eletroquímicos de que o avanço da eletrocatalise está ligado à escolha do material a ser empregado como catalisador. Deve-se buscar uma classe de materiais que permitam modificar, de forma controlada, tanto sua estrutura geométrica, quanto sua configuração de densidade eletrônica. Nesse sentido, alguns pesquisadores vêm adotando uma classe restrita de ligas metálicas denominadas Fases Intermetálicas Ordenadas (FIO's).

## **1.6 FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS**

Fases Intermetálicas Ordenadas são classificadas como materiais altamente estáveis, formadas pela junção de dois ou mais elementos químicos puros, numa relação de estequiometria simples restrita apenas a alguns percentuais atômicos (MASSALSKI, 1990; SAUTHOFF, 1995). Estes materiais são desejáveis na eletroquímica porque possuem as características de disposição geométrica e de densidade eletrônica necessárias para promover a catálise dos combustíveis sem causar redução na eficiência dos processos eletroquímicos (KRÄMER et. al, 1998; KOZUBSKI et. al, 2003; PINTO et. Al. 2008; VOLPE et. al., 2004;). A Figura 2 ilustra a adsorção de uma molécula de Monóxido de Carbono, numa ligação linear, sobre a estrutura de uma Fase Intermetálica Ordenada.



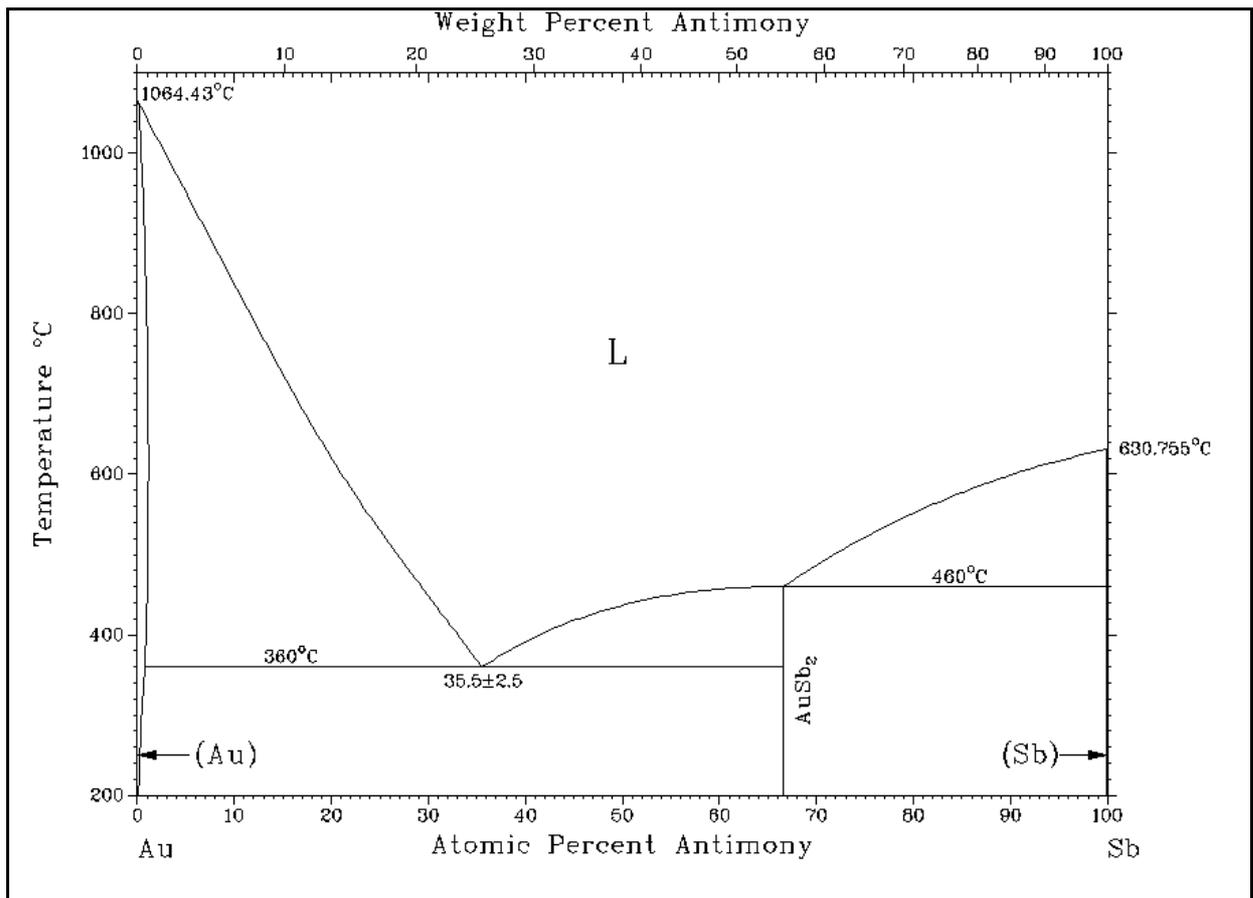
**Figura 2:** Forma de adsorção de uma molécula de Monóxido de Carbono sobre uma estrutura Intermetálica Ordenada.

Seguindo um contexto histórico, a utilização das FIO's é relatada desde épocas bem remotas, e desde então esta classe já era conhecida devido às suas características estruturais e eletrônicas. A Tabela 2 apresenta uma sequência cronológica na qual se pode visualizar datas, a forma estequiométrica das FIO's, o tipo de material produzido a partir destas e suas respectivas aplicações.

**Tabela 2:** Seqüência cronológica de aplicação de Fases Intermetálicas Ordenadas.  
(SAUTHOFF, 1995).

<b>DATAS</b>	<b>FASES INTERMETÁLICAS</b>	<b>MATERIAIS</b>	<b>APLICAÇÃO</b>
2500 A.C	$\text{Cu}_3\text{As}$	Cementação	Ferramentas de Bronze
100 A.C	$\text{CuZn}$	Metal amarelo	Moedas, ornamentos
0	$\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$	Alto bronze estanho	Espelhos
600	$\text{Ag}_2\text{Hg}_3 + \text{Sn}_6\text{Hg}$	Amalgama	Restaurativo dental
1500	$\text{Cu}_4\text{Hg}_3$	Amalgama	Restaurativo dental
1505	$\text{Sn}_8\text{Hg}$	Amalgama	Superfície de espelho
1540	$\text{SbSn}$	Tipo de metal	Impressão
1910	$\text{Cu}_3\text{Al} + \text{Mn}_3\text{Al}$	Acutal	Facas
1921	$\text{Ni}_3\text{Fe}$	Permalloy	Ligas magnéticas de alta permeabilidade
1926	$\text{FeCo}$	Permendur	Ligas magnéticas suave
1931	$\text{NiAl} + \text{NiFe} + \text{NiCo}$	Alnico	Material magnético permanente
1935	$\text{Fe}_3\text{Si} + \text{Fe}_3\text{Al}$	Sendust	Material magnético
1938	$\text{CuZn} + \text{CuAl} + \text{Cu}_3\text{Al}$	Cu-Zn-Al Cu-Al-Ni	Ligas de memória
1950	$\text{NiAl} + \text{CoAl}$	Aluminato	Superfícies de proteção
1956	$\text{MoSi}_2$	Super Kanthal, Mosilit	Elementos para aquecimento elétrico
1961	$\text{Nb}_3\text{Sn}$	Composto A15	Supercondutores
1962	$\text{NiTi}$	Nitinol	Ligas de memória
1967	$\text{Co}_5\text{Sm}$	Magnetos Co-Sm	Magnetos permanentes

A aplicação das FIO's em sistemas eletroquímicos tornou-se possível devido aos estudos já realizados envolvendo os ad-átomos e as ligas metálicas, o que permitiu os avanços adquiridos sobre a cinética das reações ocorridas sobre superfície catalisadora destas reações. O princípio de formação das Fases Intermetálicas Ordenadas permite obter materiais cujas distâncias entre os átomos denominados ativos nas reações de oxidação são diferentes, de modo que o Monóxido de Carbono não mais possa se adsorver fortemente sobre a superfície. Esta modificação estrutural é bem controlada pela termodinâmica da reação de formação das FIO's. As Figuras 3, 4, 5 e 6 ilustram, respectivamente, os Diagramas de Fases binários correspondentes aos elementos Ouro e Antimônio (Figura 3), Ouro e Cobre (Figura 4), Ouro e Estanho (Figura 5) e Ouro e Índio (Figura 6).



**Figura 3:** Diagrama de Fases dos elementos químicos Au e Sb. (Fonte: MASSALSKI, 1990).

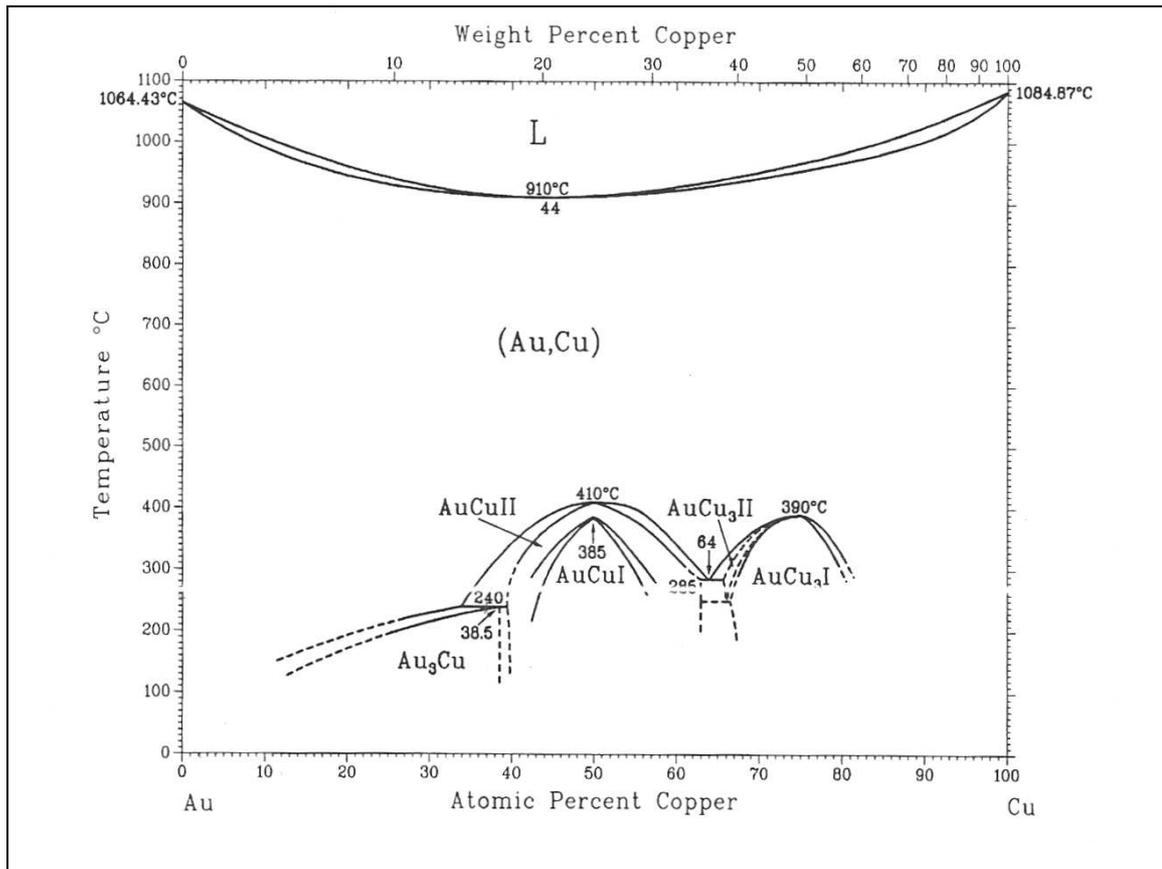


Figura 4: Diagrama de Fases dos elementos químicos Au e Cu. (Fonte: MASSALSKI, 1990).

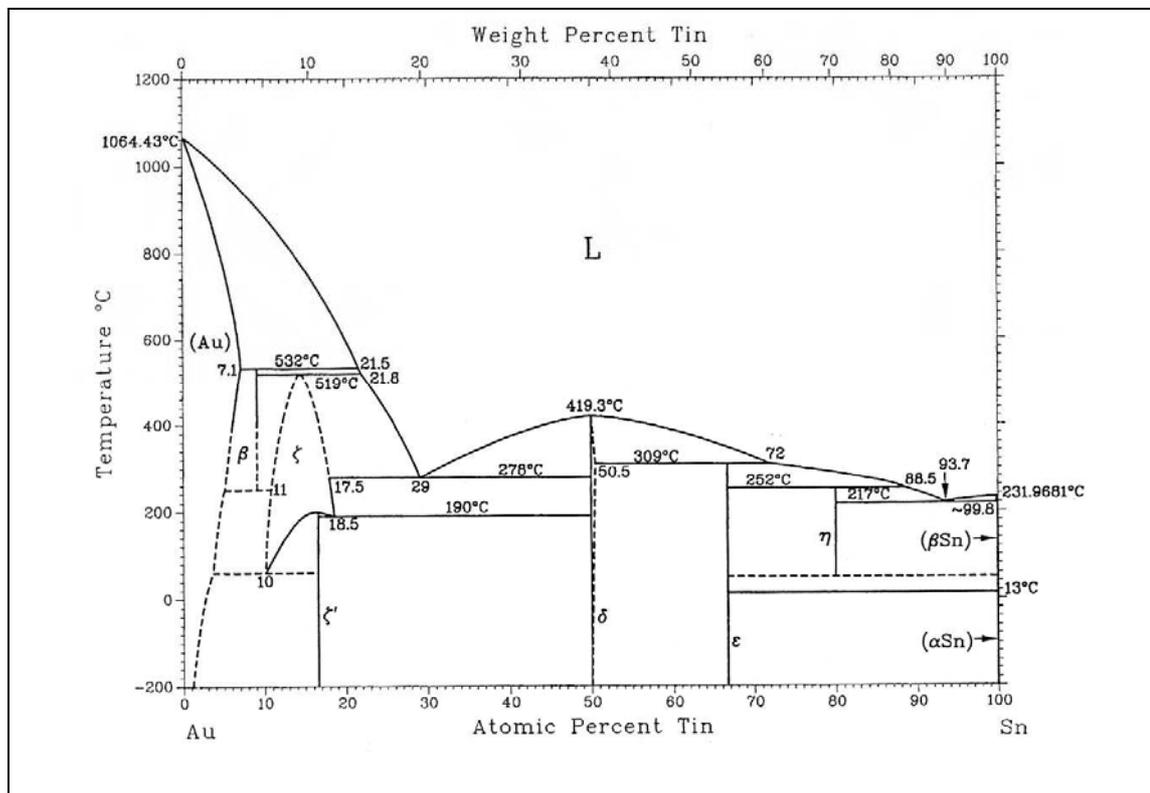
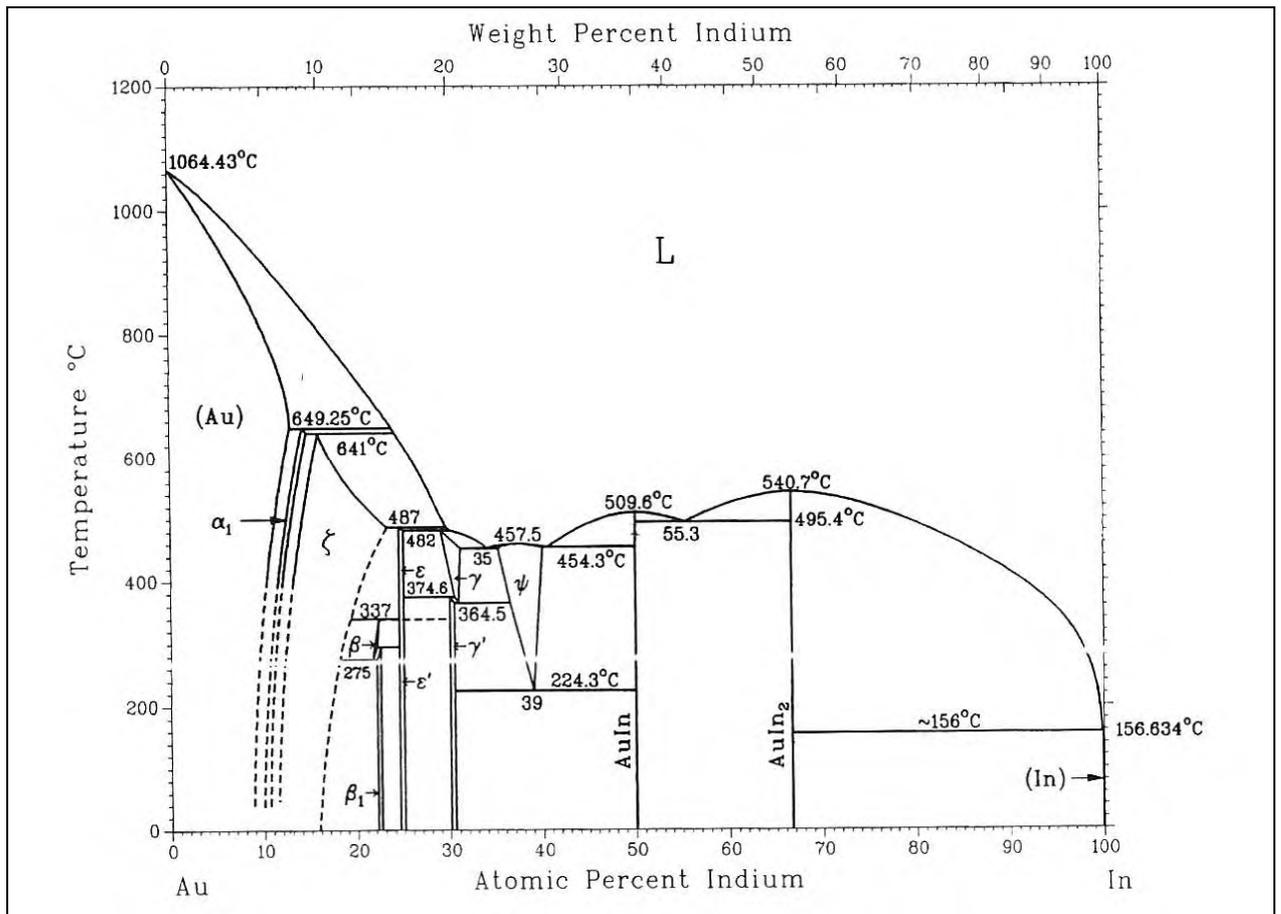


Figura 5: Diagrama de Fases dos elementos químicos Au e Sn. (Fonte: MASSALSKI, 1990).



**Figura 6:** Diagrama de Fases dos elementos químicos Au e In. (Fonte: MASSALSKI, 1990).

Com base nas informações de temperatura e percentuais atômicos encontrados em um Diagrama de Fases é possível reproduzir todas as fases nele existentes. A partir do diagrama da Figura 3, verifica-se no percentual atômico de valor 66,66% de Sb e 33,33% de Au a existência de uma linha vertical que se encerra exatamente na temperatura de 460°C. Esta linha é relativa a uma Fase Intermetálica Ordenada de estequiometria  $\text{AuSb}_2$  e possui as condições acima citadas quando da definição de FIO's. De modo geral, FIO's se formam quando existe uma estrutura cristalina única e periódica em três dimensões, com os átomos deste sistema sendo envolvidos por átomos diferentes, de uma forma declaradamente ordenada. Essa configuração é alcançada quando a estrutura formada corresponde ao menor valor para a energia livre de Gibbs (G). Além disso, outros fatores devem ser levados em consideração nesse processo de formação de fases, que são:

(1) a força das ligações químicas;

(2) a estrutura eletrônica;

(3) os fatores geométricos;

Portanto, Fases Intermetálicas Ordenadas não constituem um grupo homogêneo de materiais, mais sim uma classe que pode diferir bastante nos itens 1, 2 e 3.

Sendo a estrutura cristalina de uma FIO determinada pela força e caráter da ligação química entre os átomos, estes se arranjam no espaço tridimensional formando tipos de estruturas conhecidas como Redes de Bravais. Existem sete (7) tipos de sistemas cristalinos primitivos ordenados (ASKELAND, 2003), os quais somam catorze (14) tipos de estruturas cristalinas. Porém, qualquer que seja o composto intermetálico cristalino a ser formado, ele deverá ter quaisquer destes arranjos de cela unitária.

O processo de fusão de uma FIO se inicia quando a energia livre de Gibbs da fase sólida é maior que aquela da fase líquida. A energia de Gibbs é descrita através da Equação 1:

$$G = H - TS \quad (1)$$

Onde: G é a medida da energia de Gibbs, H refere-se à entalpia da fase mencionada, T é o valor da temperatura e S significa a medida da entropia do sistema. Portanto, a temperatura de fusão de uma FIO depende da diferença entre a entalpia (H) e a entropia (S) entre as fases líquida e sólida.

$$T = \frac{H(l) - H(s)}{S(l) - S(s)} \quad (2)$$

De acordo com a Equação 2<sup>1</sup> existe uma relação diretamente proporcional entre o valor da temperatura de fusão e o aumento da entalpia de formação de fases, para o caso em que a variação da energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) é nula.

O processo de solidificação de uma Fase Intermetálica Ordenada tem início com a formação de um aglomerado de ordem nanométrica no interior de uma fase líquida e este fator ocorre devido à energia livre associada às espécies em fase sólida, que é menor que a energia livre das espécies em fase líquida. Em um sistema termodinâmico, os átomos sempre se difundem alcançando posições de menor energia. Um processo de nucleação tem início numa temperatura minimamente inferior (chamado de efeito de recalescência) que a temperatura de fusão da fase, e é de extrema importância, pois sem esta etapa não ocorrerá a nucleação de uma fase sólida. Uma vez que a etapa de recalescência é vencida, a temperatura de fusão é alcançada e o processo de crescimento dos núcleos cristalinos se desenvolve mantendo o equilíbrio das energias das espécies (das fases sólida e líquida), o que remete a uma variação nula da energia livre de Gibbs do sistema. Uma vez que o sistema tem energia livre para promover a mobilidade das espécies num processo cinético de transformação de fase, a difusão dos átomos se dá através da 1ª Lei de Fick (Equação 3).

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

Onde: D é o coeficiente de difusão relativo a cada material e  $dc/dx$  refere-se ao fluxo das espécies que atravessam uma dada unidade de área por intervalo de tempo. O termo D compreende uma característica intrínseca de cada material, ele possui relação direta com a temperatura através da Equação de Arrhenius (Equação 4).

---

<sup>1</sup> O desenvolvimento desta equação encontra-se resolvido no Apêndice A.

$$D = D(i) \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (4)$$

Sendo:  $D(i)$  uma constante intrínseca de cada elemento químico,  $Q$  o calor envolvido no processo,  $R$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. Portanto, a formação de Fases Intermetálicas Ordenadas só ocorrerá após o vencimento de cada etapa acima descrita. Devido a este processo criterioso de formação, a lista de materiais que constituem FIO's é bastante reduzida se comparada à formação de materiais não estequiométricos e nem sempre a combinação de dois ou mais elementos químicos resulta na formação de materiais desta classe restrita.

Considerando que a distância entre os átomos é um fator que apresenta dimensões diferentes quando comparado entre compostos intermetálicos distintos, o segundo fator, o qual é interdependente do primeiro, refere-se à configuração da densidade eletrônica das espécies presentes, mais especificamente, à variação da densidade eletrônica do metal ativo devido à presença do segundo metal. Baseado nesta implicação existe uma influência direta da densidade eletrônica do metal ativo sobre a cinética da transferência de cargas, os processos de adsorção de moléculas orgânicas e do Monóxido de Carbono (PALLASANA et. al., 2000; TICIANELLI et. al., 2005; ZHANG et. al., 2005). Para estes metais ativos, ocorre um deslocamento na energia de ligação dos elétrons mais externos devido à influência eletrônica dos metais secundários que podem atrair para si ou repelir a densidade eletrônica do metal ativo (PINTO et. al., 2008; INNOCENTE e ÂNGELO, 2006). Norskov e colaboradores (PALLASANA et. al., 2000; KITCHIM et. al., 2004) investigaram a influência destes deslocamentos sobre as reações eletroquímicas a partir de estudos envolvendo o deslocamento do centro de banda  $d$  destes metais ativos nas reações. Os resultados obtidos mostram que tais deslocamentos da configuração eletrônica promovem uma significativa mudança na energia de adsorção das moléculas. Deste modo, o desenvolvimento de compostos intermetálicos a partir de elementos químicos que tenham pequenas mudanças nas configurações eletrônicas das camadas de valência são esperados para serem excelentes materiais de estudos na área da eletrocatalise. Na tentativa de comprovar os resultados mostrados pelo

estudo experimental das reações eletrocatalíticas envolvendo Fases Intermetálicas como eletrocatalisadores, alguns cientistas desenvolveram estudos teóricos sobre a influência da configuração da densidade eletrônica superficial destes eletrocatalisadores. Pinto (PINTO, 2009) no seu trabalho de mestrado, estudou a configuração da densidade eletrônica das Fases Intermetálicas Ordenadas AuSb<sub>2</sub>, AuSn, PtSb<sub>2</sub> e PtSn a partir de simulação computacional utilizando para tal a Teoria do Funcional da Densidade (TFD). Segundo o autor, uma análise dos gráficos de Densidade de Estados dos Orbitais (DEO) dos compostos intermetálicos indicou que a contribuição eletrônica do nível de Fermi é decorrente dos orbitais d dos metais ativos Au e Pt, com pouca contribuição dos orbitais p do Sn e do Sb, o que caracterizou os metais Au e Pt como os sítios de maior atividade eletrônica. O parâmetro centro de banda d foi calculado para todos os compostos intermetálicos e estes apontam para uma aproximação do nível de Fermi quando comparados com os elementos Au e Pt policristalinos. Deste modo, teoria e experimental concordam que a presença de um segundo metal na superfície catalisadora provoca mudanças na configuração de densidade eletrônica e nas distâncias entre os sítios que promovem a catálise das reações. Portanto, a utilização das Fases Intermetálicas Ordenadas em sistemas eletroquímicos é bem desejável e um procedimento experimental para a síntese bem sucedida de FIO's, que seja confiável e reproduzível, é fundamental para contribuir para os avanços da eletrocatalise. Assim, o presente trabalho se propõe a desenvolver uma técnica experimental para obter Fases Intermetálicas Ordenadas de Ouro, materiais promissores como potenciais eletrocatalisadores de reações em células a combustível, a partir de elementos químicos ligeiramente diferentes nas suas configurações eletrônicas. Uma vez sintetizadas, também será parte deste trabalho um estudo detalhado da caracterização física de cada Fase Intermetálica Ordenada, para provar a eficácia do método de obtenção.

## Capítulo 2

### 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O uso das Fases Intermetálicas Ordenadas ainda é recente na área da eletrocatalise. Embora a obtenção destes compostos intermetálicos já esteja bem estabelecida e estes materiais tenham propriedades geométricas e eletrônicas que os tornam promissores como eletrocatalisadores, ainda são poucos os grupos de pesquisa que adotam as Fases Intermetálicas em sistemas eletroquímicos. No Brasil, existe o Grupo de Eletrocatalise e Reações Superficiais da Faculdade de Ciências – UNESP-Bauru-SP que iniciou uma série de pesquisas com Fases Intermetálicas Ordenadas binárias, obtendo excelentes resultados com a aplicação destes materiais nas reações eletrocatalíticas (GONÇALVES, 2006; ANTONIASSI, 2006; INNOCENTE e ÂNGELO, 2006; SCACHETTI, 2007). Pode-se citar também o Grupo de Eletroquímica do Instituto de Química da USP - São Carlos-SP que também empregou as Fases Intermetálicas nos seus estudos eletroquímicos, tendo algumas vezes realizado trabalho conjunto com o primeiro grupo citado (PINTO, et. al., 2008).

Desta forma, a revisão bibliográfica apresentada neste trabalho é recente e mostra o progresso nos processos de obtenção das Fases Intermetálicas Ordenadas, a caracterização de suas propriedades físicas e químicas e o desempenho desta classe de materiais nos ensaios eletroquímicos onde as Fases Intermetálicas desempenham o papel de eletrocatalisadores de reações de oxidação de diversos combustíveis orgânicos.

Casado-Rivera e colaboradores (CASADO-RIVERA et. al., 2003) estudaram a oxidação eletrocatalítica do Ácido Fórmico utilizando como eletrocatalisador a Fase

Intermetálica de PtBi com o objetivo de comparar o desempenho catalítico deste intermetálico em relação à Platina. Para a caracterização física da amostra foi utilizada a técnica de Difração de Raios X (DRX). Na caracterização eletroquímica, a amostra foi submetida às técnicas de Voltametria Cíclica (VC), Voltametria de Eletrodo de Disco Rotativo (VEDR) e Espectrometria de Massa de Diferencial Eletroquímico (EMDE). Os resultados de DRX apontam para a formação de uma fase única de PtBi, com os átomos de Pt posicionados nos cantos de cada cela unitária e os átomos de Bi ocupando as posições ( $1/3$ ,  $2/3$ ,  $1/4$ ). O perfil voltamétrico para Pt e PtBi em 0,1 M de Ácido Sulfúrico mostrou valores maiores da densidade de corrente para o intermetálico. Quando em contato com o Ácido Fórmico, os perfis voltamétricos atestaram também para valores de densidades de correntes maiores para PtBi em relação à Pt. Também foi verificado para PtBi um deslocamento, para valores mais negativos, do potencial de início de oxidação do combustível. Quanto à susceptibilidade ao envenenamento por CO da Pt policristalina e de PtBi, os autores realizaram estudos em solução de  $H_2SO_4$  saturada com CO. Os resultados mostram claramente a modificação rápida do perfil voltamétrico para Pt pura, porém PtBi exibiu um voltamograma sem grandes modificações quando comparado ao perfil voltamétrico sem presença de CO. Relativa à Pt, PtBi exibiu um desempenho bem melhor em termos de densidades de correntes e potencial de início de oxidação. Quanto ao envenenamento por CO, os resultados obtidos atestam para uma resistência bem maior do intermetálico em relação à Pt pura. Para este realçamento no desempenho de PtBi, os autores atribuem tal desempenho à fatores geométricos e eletrônicos.

Volpe e colaboradores (VOLPE et. al., 2004) obtiveram as Fases Intermetálicas Ordenadas PtBi e PtPb e apresentaram resultados a respeito da atividade electrocatalítica destas em meio ácido ( $H_2SO_4$  0,1 M) e em Ácido Fórmico também, afim de verificar o efeito do tratamento da superfície destes intermetálicos após um grande número de ciclos voltamétricos. Os resultados de VC em  $H_2SO_4$  para PtBi e PtPb mostraram uma sensibilidade significativa ao tratamento de limpeza da superfície, uma vez que os valores de densidades de correntes aumentaram gradativamente com a redução do número de ciclos do potencial de início de oxidação. Quando em contato com Ácido Fórmico, os resultados já evidenciados no trabalho anterior para PtBi, novamente foram verificados aqui para este intermetálico

e para PtPb também através da técnica de EIVTF, ou seja, a resistência ao envenenamento por CO é evidente para os intermetálicos, o que não ocorreu para Pt pura. De forma que os autores confirmam que as Fases Intermetálicas Ordenadas possuem propriedades físicas e químicas que as classificam como materiais eletrocatalíticos bastante desejáveis.

No ano seguinte, Casado-Rivera e colaboradores (CASADO-RIVERA et. al., 2004) obtiveram as Fases Intermetálicas Ordenadas PtBi, PtBi<sub>2</sub>, PtPb, PtIn, PtIn<sub>2</sub>, Pt<sub>3</sub>In<sub>7</sub>, PtSn<sub>2</sub>, PtSn<sub>4</sub>, PtSb, PdBi e PdSb por fusão em forno de arco voltaico e tratamento térmico adequado. Em seguida, ensaios eletroquímicos para testar a eletroatividade destes intermetálicos foram realizados utilizando os combustíveis: Ácido Fórmico, Metanol, Etanol, Ácido Acético e Etilenoglicol. Em contato com Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou Ácido Perclórico (HClO<sub>4</sub>), todos os intermetálicos apresentaram excelente atividade eletrocatalítica, mostrando valores de densidades de correntes potenciais de início de oxidação melhores que para Pt pura. Quando em contato com os combustíveis, as Fases Intermetálicas Ordenadas mostraram um desempenho superior ao que mostrou Pt policristalina. Dentre todos os compostos intermetálicos, PtBi, PtIn e PtPb foram evidenciadas pelos autores como os materiais mais promissores, pois em relação aos demais, apresentaram os melhores resultados.

Innocente e Ângelo (INNOCENTE e ÂNGELO, 2006) fundiram as Fases Intermetálicas Ordenadas PtMn, PtPb, PtSb e PtSn a partir da técnica de fusão por forno de arco voltaico. Todas as amostras foram submetidas à caracterização física por DRX e por EFX. Seguido a caracterização dos materiais, estes foram utilizados em sistemas eletroquímicos de oxidação de Hidrogênio. As técnicas utilizadas na caracterização eletroquímica dos compostos intermetálicos foram Voltametria Cíclica (VC), Espectroscopia de Infra Vermelho por Transformadas de Fourier (EIVTF) e Cronoamperometria. Os resultados da caracterização física por DRX atestaram para materiais cristalinos, sem presença de impurezas. As transformações de sistemas cristalinos mostram que materiais distintos dos metais puros foram formados. Os resultados de EFX que foram obtidos a partir da análise dos estados energéticos 3d<sub>3/2</sub> e 3d<sub>5/2</sub> mostram uma variação da energia de ligação dos elétrons destes orbitais para os compostos intermetálicos em comparação com o metal puro (Pt),

tornando clara a modificação da configuração da densidade eletrônica dos materiais sintetizados. Quanto à caracterização eletroquímica, os resultados cinéticos mostraram valores de correntes mais altos para os intermetálicos quando comparados à Pt policristalina. Os autores atribuíram este aumento das densidades de correntes das reações a fatores referentes à configuração eletrônica, alterada pela presença dos metais diferentes da Pt no corpo dos intermetálicos.

Blasini e colaboradores (BLASINI et al., 2006) sintetizaram através da técnica de fusão por forno de arco voltaico as Fases Intermetálicas Ordenadas de estequiometria 1:1 PtBi e PtPb. Os autores submeteram os compostos intermetálicos a ensaios de Voltametria Cíclica e de Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (EFX). A análise do comportamento eletroquímico dos intermetálicos por VC em solução ácida de  $H_2SO_4$  (0,1 M) mostrou os mesmos resultados apresentados por Zhang e Xia (ZHANG e XIA, 2006), ou seja, redução do potencial de início de oxidação, aumento da densidade de corrente e redução do envenenamento superficial do catalisador. Porém, os autores verificaram nos resultados obtidos por VC e confirmaram através dos resultados apresentados por EFX que uma perda do segundo metal (Bi e Pb) para a solução ocorreu, sendo esta de maior magnitude para o composto intermetálico PtBi do que para PtPb. Os autores explicaram que este fator não foi significativo para alterar a composição das Fases Intermetálicas a ponto de comprometer seu desempenho nas reações, mas afirmam ser este um fator que não ocorre da mesma forma para todos os intermetálicos.

Zhang e Xia (ZHANG e XIA, 2006) obtiveram a Fase Intermetálica Ordenada PtSb através do processo de fusão por arco voltaico. Para comprovar o desempenho eletrocatalítico do composto intermetálico nas reações de oxidação do Metanol, este foi comparado ao catalisador de Platina policristalina. Uma vez sintetizada, PtSb foi caracterizada por DRX e EFX, para confirmar informações cristalográficas, de composição e de densidade eletrônica do intermetálico. A caracterização eletroquímica foi feita através das técnicas de Cronoamperometria e por Voltametria cíclica (VC) em solução ácida de  $H_2SO_4$  (0,5 mol/ L). Os resultados mostram um desempenho superior do composto intermetálico PtSb em comparação com Platina policristalina, pois os autores verificaram uma redução do potencial de início de oxidação, uma maior densidade de corrente, o que eleva a eficiência das

reações e também uma redução do envenenamento da superfície eletródica. Segundo os autores, esta melhora efetiva tem relação com os fatores geométricos superficiais, assim como também está ligado a variações eletrônicas.

Pinto e Ângelo (PINTO e ÂNGELO, 2007) obtiveram as Fases Intermetálicas Ordenadas PtSn<sub>2</sub>, PtSn, Pt<sub>3</sub>Sn, PtMn<sub>3</sub>, PtMn e Pt<sub>3</sub>Mn por fusão em forno de arco voltaico e submeteram todos estes compostos intermetálicos à técnica de caracterização física por Difração de Raios X (DRX), com o objetivo de obter informações a respeito da eficácia do método de obtenção das Fases Intermetálicas Ordenadas. Os difratogramas obtidos pela análise de DRX apresentaram excelente perfil de difração, atestando para a cristalinidade dos materiais. Os perfis experimentais foram comparados com os perfis da literatura e mostram-se em boa concordância com estes. Os parâmetros cristalográficos para os compostos intermetálicos foram comparados com aqueles da Pt pura, de modo que os autores verificaram uma mudança na estrutura dos intermetálicos em relação à Platina. Uma variação nas distâncias entre os átomos de Pt também foi verificada e a partir do perfil de difração dos compostos intermetálicos, os autores puderam encontrar os planos referentes à direção do crescimento preferencial para cada amostra, comparando as intensidades dos picos do perfil da literatura com aqueles contidos nos difratogramas experimentais. Através do banco de dados *Crystmet*, versão 4.3.0 e do programa *Caryne Crystallography*, versão 3.1 obtiveram as estruturas cristalinas de celas unitárias para todas as Fases Intermetálicas estudadas. A partir dos resultados obtidos os autores concluíram que o método empregado na fusão dos materiais permitiu obter todas as Fases Intermetálicas Ordenadas pretendidas neste trabalho, na proporção estequiométrica inicialmente requerida. Sendo assim, os autores consideram as Fases Intermetálicas PtSn<sub>2</sub>, PtSn, Pt<sub>3</sub>Sn, PtMn<sub>3</sub>, PtMn e Pt<sub>3</sub>Mn bons materiais para serem investigados como eletrocatalisadores frente à oxidação de combustíveis orgânicos.

Kaninski e colaboradores (KANINSKI et. al., 2007) sintetizaram as Fases Intermetálicas Ordenadas PtTi e MoPt<sub>2</sub> a partir da fusão dos metais componentes em forno de arco voltaico com o objetivo de empregar estes materiais como cátodos em reações eletroquímicas e comparar a eficiência das Fases Intermetálicas em comparação com a Pt pura. Para analisar o desempenho eletroquímico dos

materiais, em meio alcalino de KOH (6M), os autores realizaram medidas de polarização quasi-potenciostática e medidas galvanostáticas *in situ*. Os autores verificaram que um aumento da densidade de corrente ocorreu tanto para PtTi quanto para MoPt<sub>2</sub> quando comparadas à Pt, assim como valores de potencial de início de oxidação foram reduzidos para os intermetálicos. Os autores concluíram que a atividade eletrocatalítica para as Fases Intermetálicas Ordenadas em reações de redução se mostrou superior quando comparadas com o eletrocatalisador de Platina.

Innocente e Ângelo (INNOCENTE e ÂNGELO, 2008) estudaram a oxidação de Hidrogênio sobre Platina policristalina e sobre compostos Intermetálicos Ordenados de estequiometria simples PtSn e PtSb, recobertos superficialmente com CO. A caracterização da eletroatividade dos materiais foi analisada pelas técnicas de Voltametrias Linear (VL) e Cíclica, Curvas de Polarização (CP) e Cronoamperometria em solução de HClO<sub>4</sub> (0,15M). Os resultados evidenciaram que as Fases Intermetálicas Ordenadas recobertas superficialmente com CO apresentaram maiores valores de densidade de corrente quando comparados com a Platina policristalina recoberta também com Monóxido de Carbono. Os autores sugerem que a elevada densidade de corrente dos compostos intermetálicos é decorrente do baixo grau de recobrimento da superfície dos mesmos pelo CO. Estas diferenças entre o grau de recobrimento da superfície de Pt e do Intermetálico é devida à presença do segundo metal nos compostos intermetálicos. Os autores atribuem tal resultado às variações geométricas (distâncias entre os sítios de Pt) e à sua configuração de densidade eletrônica.

Pinto e colaboradores (PINTO et. al., 2008) obtiveram as Fases Intermetálicas Ordenadas de Pt-Mn, PtPb, PtSb e PtSn através do método de fusão em forno de arco voltaico, sob atmosfera de gás Argônio. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de DRX, MEV-EDX, MET e EFX. Os autores tinham como objetivo comprovar a eficiência do método de fusão para esta classe de materiais e comprovar a formação efetiva das Fases Intermetálicas através da caracterização física destas. Dados de DRX mostraram excelente cristalinidade das estruturas. Os resultados de MET evidenciaram a homogeneidade das superfícies dos materiais e mostraram o efeito de empacotamento atômico dos compostos intermetálicos. Os

resultados de MEV-EDX comprovaram a formação de uma fase única, bem distribuída por todo o corpo do material. E os resultados alcançados em EFX apontam para uma variação na distribuição da densidade eletrônica da superfície das Fases Intermetálicas, comprovando a formação de um material diferente daqueles inicialmente utilizados. Em conclusão, os autores atestaram para o sucesso efetivo da técnica utilizada na síntese desta classe especial de ligas metálicas, assim como também foi bem sucedido o processo de formação dos compostos intermetálicos, de modo que as amostras Pt-Mn, PtPb, PtSb e PtSn produzidas neste trabalho, se configuram em excelentes candidatas a atuarem como materiais catalisadores em sistemas eletroquímicos.

A partir da revisão bibliográfica realizada verifica-se que a síntese das Fases Intermetálicas Ordenadas binárias encontra-se bem estabelecida e seu desempenho em sistemas eletroquímicos tem mostrado que em relação ao metal puro, os compostos intermetálicos apresentam-se superiores. Todos os trabalhos citados acima utilizam eletrocatalisadores à base de Platina, por causa do seu excelente desempenho como material catalisador das reações, em meio ácido. Porém, numa tentativa de reduzir custos e estudar Fases Intermetálicas Ordenadas à base de outros metais que não a Platina, que possam atuar em meio básico também, é fundamental desenvolver um estudo que se volte para a obtenção destes materiais a fim de testar seu desempenho como materiais eletrocatalisadores.

## Capítulo 3

### 3 OBJETIVO

- Obter as Fases Intermetálicas Ordenadas  $\text{AuSb}_2$ ,  $\text{AuCu}$ ,  $\text{AuSn}$  e  $\text{AuIn}$ , as quais foram escolhidas devido à configuração eletrônica dos metais puros envolvidos. Tais Fases Intermetálicas Ordenadas terão a função de materiais anódicos em sistemas eletroquímicos para estudo das reações de oxidação, em meio alcalino;
- Caracterizar fisicamente as Fases Intermetálicas Ordenadas  $\text{AuSb}_2$ ,  $\text{AuCu}$ ,  $\text{AuSn}$  e  $\text{AuIn}$  utilizando as técnicas de DRX, MO, MEV-EDX e EFX;

## Capítulo 4

### 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 4.1 SÍNTESE DAS FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS

Os metais puros Ouro em placa (Alfa Aesar, 99,99%), Antimônio granulado (Aldrich, 99,9999%), Cobre em fio (Aldrich, 99,9%), Estanho granulado (Berzog, 99,9%) e Índio granulado (Alfa Aesar, 99,9%), componentes das Fases Intermetálicas Ordenadas do tipo Au-M (onde M= Sb, Cu, Sn e In), foram selecionados com base nas suas características de formação de Fases Intermetálicas estáveis (MOFFATT, 1976; MASSALSKI, 1990). Porém, um fator relevante em relação à escolha destes metais consiste nas suas respectivas configurações eletrônicas que diferem entre si em apenas um elétron para os casos de In, Sn e Sb. Já no caso do Cu, a escolha se deu devido ao fato deste possuir a mesma configuração de camada de valência do metal ativo (Au).

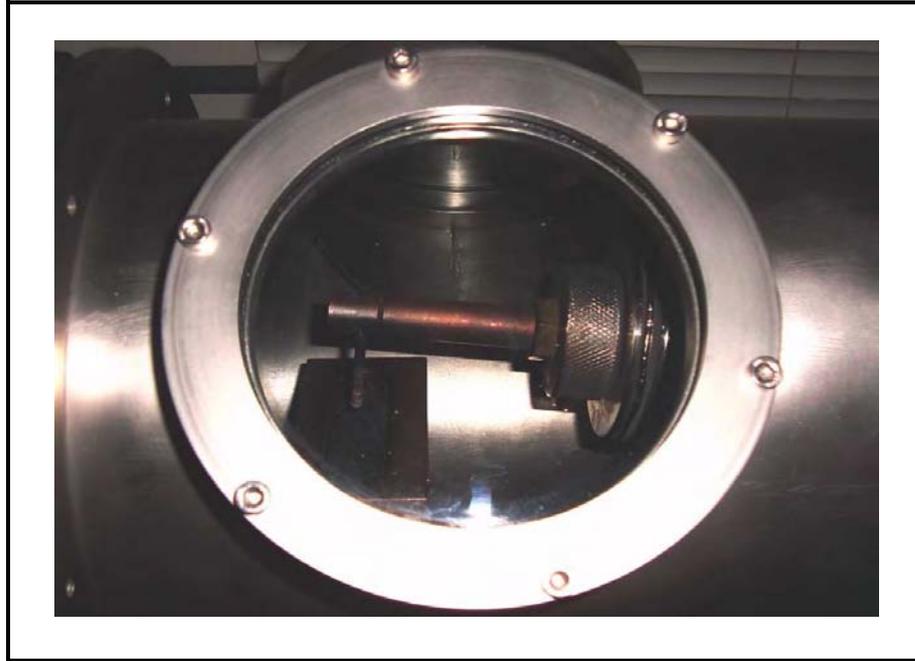
Todos os metais puros foram pesados em proporções estequiométricas apropriadas (preferencialmente na proporção 1:1) de percentual atômico em uma balança Scientech SA 120 (divisão 0,001 grama). Em seguida, tais metais de alta pureza foram fundidos em um forno de arco voltaico equipado com eletrodo não-consumível de Tungstênio e um cadinho de Cobre refrigerado com um sistema de fluxo contínuo de água à temperatura ambiente, onde foi estabelecido vácuo seguido de inserções de gás Argônio (Ar, Aga 4.0). O processo de fusão é similar a um esquema de soldagem e ocorre através da interação de três partes importantes: o eletrodo de Tungstênio (cátodo), os metais os quais sofreram fusão (ânodo) e o plasma que foi liberado na forma de arco entre cátodo e ânodo. Uma vez que os metais puros foram depositados no cadinho de Cobre, o processo de abertura do

arco se deu por aproximação do eletrodo de Tungstênio aos metais a serem fundidos. No momento em que o pedal que dispara um arco elétrico, o qual formará o arco foi acionado, o eletrodo de Tungstênio foi afastado do metal, concomitantemente. Neste momento, o plasma concentrou o calor produzido pela transformação da energia elétrica através do arco elétrico já formado e promoveu então, a fusão dos metais. O tempo de fusão dependeu da homogeneidade da amostra. Esta foi revolvida diversas vezes dentro do cadinho com o auxílio do eletrodo de Tungstênio, de modo a garantir que todas as partes da amostra sofreram fusão seguida de diversas re-fusões. O processo de fusão se findou no momento em que um grau de homogeneidade razoável da amostra foi alcançado. A massa referente à composição de cada Fase Intermetálica foi da ordem de cinco (5) gramas, aproximadamente. A Tabela 3 apresenta os valores correspondentes às respectivas quantidades de massa para cada Fase Intermetálica Ordenada.

**Tabela 3:** Quantidades de massas correspondentes a cada composto intermetálico.

<b>Intermetálicos</b>	<b>Quantidades de massa (gramas)</b>
AuSb <sub>2</sub>	4,8997
AuCu	4,9758
AuSn	4,9146
AuIn	4,9912

A Figura 7 ilustra o forno de arco voltaico em posição lateral, o que permite visualizar o cadinho de Cobre, o eletrodo de Tungstênio e o sistema mecânico que permite a movimentação deste eletrodo.



**Figura 7:** Forno de arco voltaico. Vista lateral.

O processo de fusão das amostras em forno de arco voltaico foi realizado três (3) vezes para cada composto intermetálico, exceto para AuCu que foram necessárias quatro (4) etapas de fusão. Cada fusão foi seguida de um processo de trituração da amostra com pistilo em um cadinho, ambos de cerâmica, sempre antes de esta sofrer novo processo de fusão. Para a terceira e última fusão (no caso de AuCu, a quarta) foi dada à amostra com o auxílio do eletrodo de Tungstênio uma forma arredondada. A Figura 8 ilustra parte de uma amostra do composto intermetálico AuSb<sub>2</sub> produzido a partir do processo de fusão acima descrito.



**Figura 8:** Amostra da Fase Intermetálica Ordenada AuSb<sub>2</sub>.

Posteriormente, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico por um período de tempo de 24 horas em um forno resistivo de temperatura controlável. A temperatura de estabilização das fases referente a cada Fase Intermetálica foi extraída da literatura (MASSALSKI, 1990) e o forno foi programado para um valor de temperatura inferior àquela em 20 °C, aproximadamente, a fim de evitar uma mudança de estado físico dos intermetálicos. As amostras foram inseridas no forno resistivo onde foi estabelecido vácuo seguido de inserção de gás Argônio (Ar, Aga 4.0). Após o intervalo exato de 24h, as amostras sofreram um processo de têmpera (resfriamento brusco) com água destilada em temperatura ambiente. A Figura 9 ilustra uma imagem do forno resistivo para tratamento térmico, em posição frontal.



**Figura 9:** Forno resistivo. Vista frontal.

## **4.2 PRÉ-TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE PARA CARACTERIZAÇÃO (LIMPEZA E POLIMENTO)**

Após o tratamento térmico, todas as amostras citadas neste trabalho foram submetidas a um processo de limpeza e polimento de suas respectivas superfícies a

serem caracterizadas com o objetivo de remover óxidos e/ou possíveis impurezas impregnadas devido ao manuseio destas. Primeiramente, as superfícies de cada composto intermetálico a serem caracterizadas foram submetidas a uma etapa de lixamento utilizando uma lixa d'água (Buehler 600, grão 280), até tais superfícies se apresentarem planas e especulares. Em seguida, as superfícies de AuSb<sub>2</sub>, AuCu, AuSn e AuIn foram submetidas a um polimento com Alumina (Buehler, 0.05) sobre pano de polimento (Buehler,) para remoção de possíveis óxidos e impurezas. Posterior ao polimento com Alumina, todas as amostras foram submetidas à aplicação de ultra-som no equipamento (Ultra-Cleaner 800, Unique), em meio de Etanol (Merk, PA. 99,9%) durante um intervalo de tempo de cinco (5) minutos, para cada material.

## **4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS**

### **4.3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)**

DRX é utilizada pelos cientistas de materiais como uma ferramenta poderosa e, sem dúvida alguma, indispensável para a caracterização microestrutural de materiais policristalinos. A técnica de DRX baseia-se no fenômeno da difração que é descrito como a passagem de ondas eletromagnéticas através de aberturas cujos diâmetros devem ser da ordem do comprimento de onda dos raios incididos (raios X). Ao atravessar a abertura, os raios X são dispersos devido à presença do obstáculo. Associado a este fato há também o fenômeno da interferência de ondas, que ocorre quando há uma seqüência de fendas/obstáculos e as ondas eletromagnéticas, após sofrerem dispersão, se superpõem interferindo uma nas outras (NUSSENZVEIG, 1998). As interferências produzidas pelos raios X podem remeter a máximos e mínimos de interferência. Aqueles ocorrem quando há superposição de ondas em fase (máximos de interferência) e estes acontecem para

regiões onde as ondas dispersas não se encontram em fase, de modo que uma onda anula totalmente a outra (mínimos de interferência). Os raios X dispersos contêm informações que podem ser projetadas em anteparo/tela ou podem ser plotados formando, respectivamente, figuras de interferências ou gráficos com informações de intensidade versus posição.

Quando a técnica de DRX é utilizada em um sistema real e envolve a caracterização física de uma amostra policristalina, os obstáculos são os átomos do material e as fendas são as distâncias entre estes. Portanto, quando o difratômetro dispara um feixe de raios X monocromático em direção à amostra, o que se segue é a dispersão destas ondas eletromagnéticas em novas direções do espaço tridimensional. O fenômeno de DRX para sistemas reais pode ser previsto pela Lei de Bragg, conforme ilustra a Equação 5:

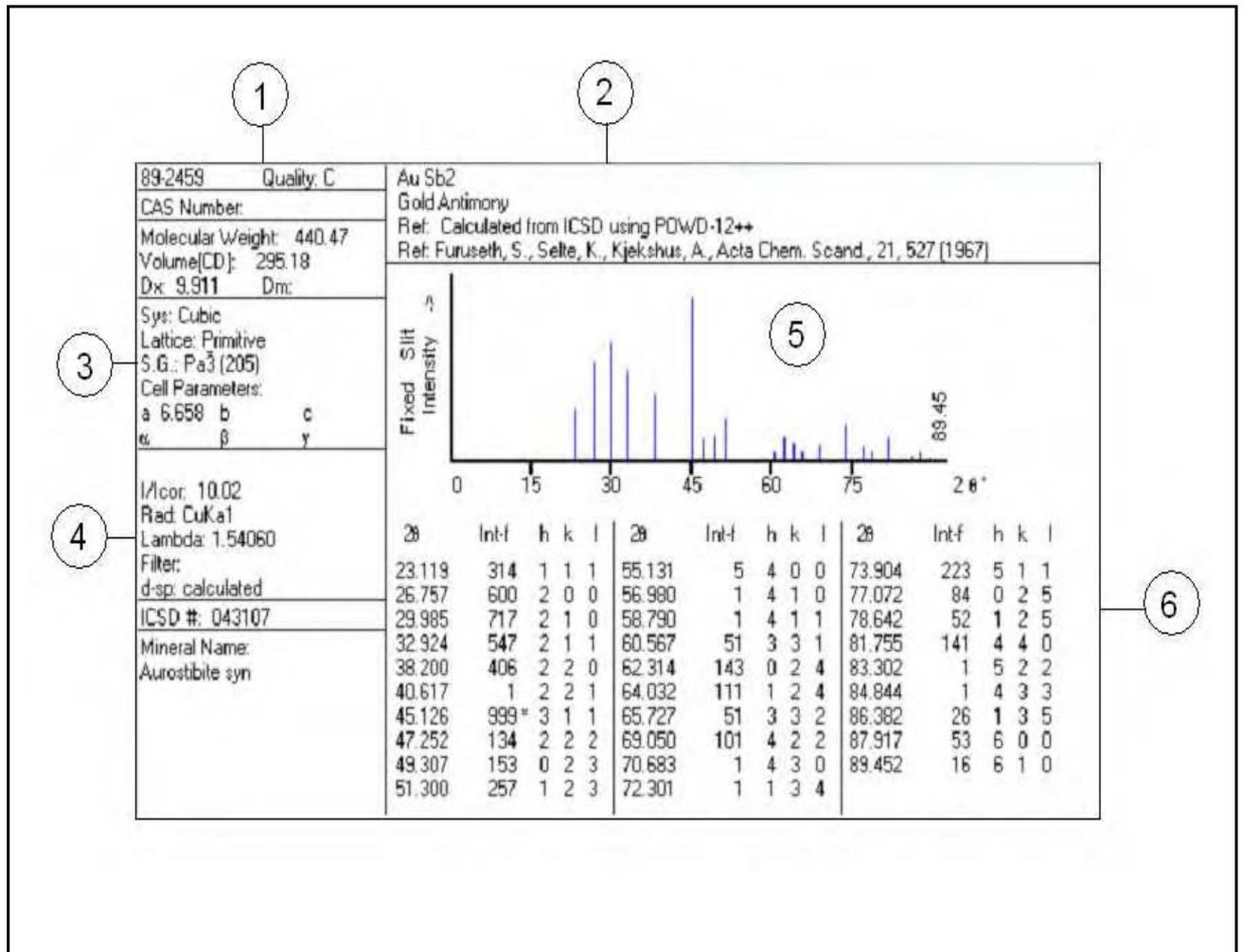
$$n\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (5)$$

Onde:  $n$  é um valor inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidida,  $d$  refere-se ao espaçamento entre planos de átomos paralelos entre si e  $\theta$  é o ângulo entre o feixe incidente e o plano frontal da amostra. Como resultado da técnica de DRX pelo método do pó tem-se o difratograma, que apresenta um perfil de difração do material com picos em várias intensidades e posições (em graus).

Grande parte dos materiais policristalinos possui uma ficha cristalográfica armazenada em um banco de dados onde é possível visualizar o perfil de difração destes materiais, bem como outras informações também de suma relevância para a identificação estrutural destes compostos cristalinos. Alguns exemplos de bancos de dados são o ICDD (*International Centre for Diffraction Data*), o PDF (*Powder Diffraction File*), JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), etc. A Figura 10 ilustra um exemplo de uma ficha cristalográfica para  $\text{AuSb}_2$  extraída do banco de dados PCPDFWIN, versão 2.4, JCPDS-ICDD, onde se podem visualizar informações, tais como:

1. Número da ficha;
2. Fórmula química e nome da substância;
3. Dados cristalográficos;
4. Dados do método de difração utilizado;
5. Difratoograma de intensidade (cps) X posição (graus);
6. Padrão de difração;

A referida ficha (Figura 10) ilustra um exemplo de cartão cristalográfico referente à Fase Intermetálica  $\text{AuSb}_2$  contendo as informações mais importantes a respeito deste material. Ao comparar o perfil cristalográfico de uma amostra real com o perfil extraído de um banco de dados, espera-se que estes perfis coincidam. Caso esta afirmação seja verdadeira, deve-se supor que o material estudado possui então a mesma fórmula química e dados cristalográficos (simetria, grupo espacial, parâmetros de rede, volume, etc.) do material armazenado no banco de dados.



**Figura 10:** Cartão cristalográfico referente à Fase Intermetálica Ordenada AuSb<sub>2</sub> extraído do banco de dados PCPDFWIN, versão 2.4, JCPDS-ICDD.

A caracterização física através da técnica de DRX, pelo método do pó, dos materiais obtidos se deu no equipamento *RINT-Ultima X Ray Diffractometer*, da RIGAKU®, instalado na **Faculdade de Ciências da UNESP de Bauru-SP**. Como fonte de radiação foi utilizado um cátodo de Cobre (K $\alpha$ ,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). As amostras, na forma de "bulk", tiveram toda sua área superficial submetida a um processo de limpeza, conforme descreve o item 4.2 deste trabalho, para a remoção de possíveis impurezas e/ou óxidos devido a sua exposição à atmosfera. Em seguida foram depositadas em porta amostra e inseridas no equipamento. Uma vez iniciado o processo, as amostras foram bombardeadas com radiação monocromática K $\alpha$  da fonte de Cu e a radiação espalhada pelos átomos de cada amostra foi captada e armazenada em um detector de raios X. Foram realizadas três varreduras para cada amostra, as quais tinham como limites os ângulos de  $20^\circ$  e  $80^\circ$ , para cada varredura.

As informações cristalográficas finais para cada composto intermetálico foram dadas como a média das três varreduras. Todos os difratogramas obtidos sofreram correções de fundo de escala e radiações secundárias, para eliminar ruídos.

### **4.3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)**

A Microscopia Óptica constitui uma ferramenta poderosa no campo de caracterização e inspeção de padrões na área da metalografia e da microeletrônica. Atualmente sua utilização é bastante ampla e abrange muitas áreas da ciência. Para o caso de materiais sólidos, um estudo da superfície é possível e pode fornecer inúmeras informações qualitativas e quantitativas a respeito da superfície do material analisado.

Com o avanço da eletrônica e engenharia, houve também um crescente número de modelos de microscópios, os quais oferecem cada vez mais precisão e facilidade de manuseio. De um modo geral, um microscópio é formado por uma parte mecânica e outra parte óptica, de modo que a parte mecânica existe para dar a estabilidade necessária à parte óptica. A parte mecânica constitui a base e o corpo do microscópio, tubos de suporte das lentes e um prato plano com orifícios para o posicionamento das amostras que deverá ser móvel tridimensionalmente. A parte óptica é constituída de um sistema de lentes oculares e de lentes objetivas, as quais possibilitam a ampliação da região analisada, uma fonte luminosa e um condensador para distribuição da luz emitida pela fonte. A Figura 11 ilustra um modelo de Microscópio Óptico com resolução de até 2000x.



**Figura 11:** Modelo de Microscópio BX51M OLYMPUS/ INFINITY, com resolução de até 2000x.

Os compostos intermetálicos AuCu e AuIn foram submetidos a um processo de limpeza, conforme está descrito no item 4.2 deste trabalho. As amostras foram submetidas à caracterização física de suas superfícies através do equipamento de Microscopia Óptica *OLYMPUS*, modelo BX51M com câmera *INFINITY* do Laboratório de Eletrocatalise e Reações Superficiais da **Faculdade de Ciências da UNESP de Bauru-SP**. Para cada amostra, foram tomadas micrografias nas resoluções de 50, 200, 500 e 1000 vezes, respectivamente. Separadamente, cada amostra foi depositada sobre o prato móvel do microscópio, em seguida foi regulado o feixe de luz sobre a superfície do material, bem como a resolução pretendida. Para cada micrografia resultante citada neste trabalho, foi tomado em média, um número de dez micrografias, a partir das quais o programa *Image-Pro Express*, versão 6.0 capturou as regiões melhores definidas e gerou a micrografia final. As amostras também foram submetidas à análise da variação da intensidade luminosa da superfície através da plotagem de dados extraídos das micrografias obtidas a partir das resoluções já citadas.

### **4.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ENERGIA DISPERSIVA POR RAIOS X (MEV-EDX)**

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que produz informações fundamentais para quem sintetiza ou estuda materiais sólidos e deseja obter algum conhecimento a respeito da superfície destes. Em se tratando de Ciência dos Materiais, esta técnica é apropriada para colher informações resultantes das interações entre um feixe de elétrons primários (EP) incidido sobre o material de estudo e elétrons das camadas eletrônicas dos átomos da superfície do material analisado. Na intenção de aumentar a potencialidade da técnica de MEV, especialmente quando se trata da caracterização de materiais opacos, costuma-se acoplar ao equipamento um detector para captar a energia dispersiva (EDX) oriunda da amostra. Tal detector tem a função de capturar a energia dispersiva característica dos elétrons que deixam a amostra devido à colisão com outros elétrons (elétrons retroespalhados, na sua grande maioria). Os elétrons que transportam energia característica contêm informações importantes a respeito da composição do material analisado. O equipamento de MEV-EDX consiste de um sistema óptico-eletrônico formado por um canhão de elétrons, um sistema de demagnificação e uma unidade de varredura. No canhão de elétrons ocorre a formação do feixe de EP que em seguida é acelerado por uma diferença de potencial, em direção à amostra. Ao sair do canhão, o feixe de elétrons se encaminha para o sistema de lentes eletrônicas e eletromagnéticas, isso é necessário devido ao fato de o feixe oriundo do canhão ser bastante grosseiro para produzir boa imagem em grandes aumentos. O sistema de demagnificação tem a função de alinhar o feixe, controlar sua velocidade e corrigir possíveis defeitos de espalhamento, para que a profundidade alcançada no interior do material seja efetiva e tenha energia suficiente para interagir com os elétrons da amostra (neste caso a amostra também pode ser movimentada em relação a um eixo z para alcançar melhores resultados). O sistema de varredura consiste em variar a área atingida pelo feixe, sempre mantendo uma boa focalização para este, o que permite diferentes e excelentes resoluções da superfície dos materiais sob caracterização. Ao incidir sobre o material de estudo, o feixe de EP interage com os elétrons da amostra fornecendo energia para estes. Dois tipos de interações podem ocorrer a partir deste contato: interações elásticas, que são aquelas em que os EP

não cedem sua energia, apenas mudam sua direção, e as interações inelásticas, que são as mais interessantes para o estudo desenvolvido neste trabalho. Estas se caracterizam pela perda total ou de parte da energia dos EP no momento da colisão. Esta energia transmitida aos elétrons é que possibilita a emissão de elétrons característicos, retroespalhados (ERE) e elétrons secundários (ES), os quais são responsáveis pelos dados composicionais e topográficos de cada amostra. A técnica de MEV se responsabiliza por informações voltadas para a topografia de um dado material. Quando EP interagem com os elétrons das camadas mais externas do material, estes absorvem energia e conseguem vencer a barreira de potencial que os prendem aos átomos do material, então são atraídos para um detector acoplado ao equipamento. Geralmente, quase a totalidade dos ES é originária das camadas mais externas dos átomos superficiais do material. Porém, não são somente os elétrons da superfície dos materiais analisados os responsáveis pela formação das imagens micrográficas, há também a contribuição de elétrons das camadas mais internas que podem se configurar ES, porém este fato é bastante raro de ocorrer, pois quanto mais distante da superfície, maior deverá ser a quantidade de energia transportada pelo elétron para vencer os choques com outras espécies ao longo do caminho, bem como a barreira de potencial para escapar da amostra.

Com o auxílio de um detector de energia dispersiva por raios X (EDX) é possível uma análise composicional das amostras, identificando os elementos químicos envolvidos na síntese de cada material. Esta técnica contribui com informações indispensáveis na caracterização de Fases Intermetálicas Ordenadas, uma vez que a comprovação da estequiometria remete à eficácia no processo de formação do material inicialmente pretendido. O detector de EDX tem a função de acolher elétrons portadores de energia característica correspondente a cada elemento químico componente de cada material analisado. Quando elétrons, na sua grande maioria, das camadas mais internas dos átomos superficiais, absorvem certa quantidade discreta de energia, eles saltam dos estados energéticos em que se encontram e conseguem se locomover pelo interior da amostra, vencendo a barreira de potencial que os ligam aos átomos. Nesse processo alguns fenômenos podem ocorrer. Um deles é a liberação de elétrons do tipo *Auger*, que ocorre quando elétrons tornam-se instáveis devido à presença de vacâncias (neste caso, deixadas por elétrons que colidiram com EP) e saltam para níveis energéticos mais baixos, liberando parte de sua energia. Esta energia liberada é absorvida por outro elétron

das proximidades que a partir de então se torna apto a escapar do material, este é o referido elétron *Auger*. Nessas interações também é possível a liberação de energia (fótons) na forma de raios X característicos de cada elemento químico. Devido ao fato destes raios X serem pacotes de energia discretos, eles são específicos de cada elemento da tabela periódica, e dessa forma a técnica de EDX se transforma em uma ferramenta essencial na obtenção de dados específicos sobre um material formado a partir de dois ou mais elementos.

Os intermetálicos sintetizados a partir do método já descrito neste trabalho foram submetidos a um processo de limpeza conforme está descrito no item 4.2 deste trabalho. Os materiais foram submetidos à técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura com Detecção de Energia Dispersiva por Raios X (MEV-EDX) no equipamento LEO-440, com detector *OXFORD®* 7060, com resolução de 113 elétron-Volt, do **Instituto de Química de São Carlos da USP, São Carlos-SP**. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento conforme está descrito no item 4.2 deste trabalho. Em seguida, foram coladas no porta amostra com fita dupla face de Carbono deixando exposta a região da superfície a ser caracterizada. O porta amostra foi inserido no equipamento, fechado e a câmara do microscópio foi evacuada. Através da técnica de MEV foram obtidas micrografias nas resoluções de 3000 e 5000 vezes, para cada composto intermetálico. Com o uso do detector de EDX foram realizadas análises da composição, tomando cinco pontos distintos e aleatórios, espalhados ao longo do corpo de cada material, para cada amostra. Através da técnica de EDX, foram obtidos espectros composicionais contendo picos característicos de cada elemento químico presente em cada material, bem como seus respectivos valores percentuais.

#### **4.2.4 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA POR RAIOS X (EFX)**

No que diz respeito à caracterização física de materiais, num sentido amplo da questão, é fundamental buscar um entendimento do que acontece, em escala atômica, quando espécies de um dado elemento encontram-se na presença de

outras, sendo tais espécies semelhantes ou distintas daquelas. As ligações químicas entre os átomos, e conseqüentemente a interação eletrônica, possuem uma configuração que tende a sofrer alterações quando a este sistema é imposta a presença de espécimes com características físicas e químicas diferentes.

A técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (EFX) é apropriada para a caracterização física de materiais em nível de estrutura eletrônica, bem como a identificação do estado químico destes. O método consiste em irradiar materiais utilizando para tal uma fonte de raios X, que pode ser uma fonte de luz Síncrotron que utiliza, geralmente, as radiações Mg  $K\alpha$  (1253,6 eV) ou Al  $K\alpha$  (1486,6 eV). Nas interações dos raios X com a amostra ocorre Efeito Fotoelétrico (EF), e desta forma, elétrons da amostra são extraídos da superfície desta devido à energia adquirida na forma de fótons (pacotes de energia). Este processo é descrito pela Equação 6:

$$E(c) = h\nu - E(l) - W \quad (6)$$

Onde:  $E(c)$  corresponde à energia cinética de movimento do elétron,  $h\nu$  é a energia do fóton,  $E(l)$  corresponde à energia de ligação e  $W$  é a função trabalho do espectrômetro. A saída de fotoelétrons excita o átomo e gera vacâncias, o que permite aos elétrons das camadas mais externas deixarem suas posições para ocuparem tais vacâncias, liberando assim raios X característicos, que são absorvidos por elétrons das proximidades. Os elétrons que absorvem os raios X conseguem escapar do átomo e são denominados elétrons *Auger*.

A intensidade dos picos energéticos num espectro de EFX apresenta-se como um somatório da energia de todos os elétrons que possuem a mesma magnitude de momento angular (EISBERG, 1988). O momento angular total ( $J$ ) é dado como uma soma do momento angular orbital ( $S$ ) e do momento angular de *spin* ( $L$ ), conforme ilustra a Equação 7:

$$J = S \pm L \quad (7)$$

Os elétrons envolvidos na composição dos picos formados a partir da Equação 7 são, na sua grande maioria, elétrons das camadas mais externas dos átomos superficiais que compõem um material.

Os materiais envolvidos neste trabalho foram submetidos a um processo de limpeza conforme descreve o item 4.2 deste trabalho. Em seguida, as amostras foram caracterizadas por EFX utilizando uma fonte de luz Síncrotron (1,37 GeV), na linha de luz D04A-SXS, operando na faixa de raios X moles Al  $K\alpha$  (1486,6 eV) do **Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas-SP**. Os compostos intermetálicos foram submetidos a uma limpeza superficial com Alumina e Acetona para a retirada de possíveis impurezas agregadas durante o manuseio destes e presentes na atmosfera. Cada intermetálico foi colado ao porta-amostra com o auxílio de fita dupla face de Carbono deixando exposta parte de sua área superficial, a ser caracterizada. A distância entre as amostras foi medida, com o auxílio de uma régua, para controle da incidência do feixe sobre cada um dos materiais. Um processo de bombardeamento com gás Argônio foi realizado com o intuito de limpar a superfície a ser caracterizada. Seguido a isso, a câmara foi evacuada e inserções de gás Argônio foram instituídas. Concomitantemente, o feixe de raios X (Al  $K\alpha$  1486,6 eV) foi colimado e alinhado para uma incidência efetiva sobre cada amostra. Uma vez que a caracterização teve início, cada intermetálico foi irradiado pelo feixe de raios X numa inclinação de 45° em relação ao plano da amostra. Elétrons que possuíam energia cinética suficiente para escapar dos átomos deixaram a superfície da amostra e foram confinados, com o auxílio de um campo eletrostático, em um analisador de capacitor esférico acoplado ao sistema. As informações contidas no analisador foram plotadas, resultando em espectros de intensidade eletrônica versus a energia de ligação dos elétrons confinados. Varreduras nos limites de 0 a 2800 eV e também para intervalos menores, contendo picos específicos, foram executadas para cada amostra.

## Capítulo 5

### 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados nesta seção referem-se ao método de fusão das Fases Intermetálicas Ordenadas binárias de Ouro em forno de arco voltaico, seu tratamento térmico em um forno resistivo, bem como a caracterização física destes compostos intermetálicos através das técnicas de DRX, MO, MEV-EDX e EFX.

#### 5.1 FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS

A obtenção em forno de arco voltaico dos materiais pretendidos neste trabalho foi realizada com êxito, exibindo como produto final da fusão de dois metais puros, materiais com formas arredondadas. A elevada temperatura no ato da fusão permitiu que os elementos químicos mudassem seu estado físico de sólido para líquido e ao desligar o arco, a solidificação da amostra permitiu que tais elementos componentes de cada fase Intermetálica se misturassem.

Logo após a primeira fusão, com exceção da amostra de AuCu, todos os outros compostos intermetálicos apresentaram característica quebradiça, se desfazendo facilmente no ato da trituração em cadinho com pistilo. Para AuSb<sub>2</sub>, AuSn e AuIn o número de fusões necessárias para produzir amostras homogêneas foi de três etapas. Para AuCu, a amostra só se mostrou homogênea após uma sequência de quatro fusões. A confirmação da homogeneidade dos materiais foi possível devido às análises de MO, discutidas mais adiante neste trabalho.

Após o tratamento térmico ao qual cada composto intermetálico foi submetido, por um intervalo de tempo de 24 horas em temperatura de estabilização das fases pretendidas (MASSALSKI, 1990), os materiais ainda apresentavam a mesma forma, o que comprovou a ausência de mudança de estado físico durante o processo.

A Tabela 4 mostra os valores de temperatura utilizados nos tratamentos térmicos referentes a cada Fase Intermetálica Ordenada.

**Tabela 4:** Valores de temperaturas utilizados no tratamento térmico para as Fases Intermetálicas Ordenadas AuSb<sub>2</sub>, AuCu, AuSn e AuIn.

<b>Intermetálicos</b>	<b>Temperatura de tratamento térmico (°C)</b>
AuSb <sub>2</sub>	440
AuCu	365
AuSn	400
AuIn	440

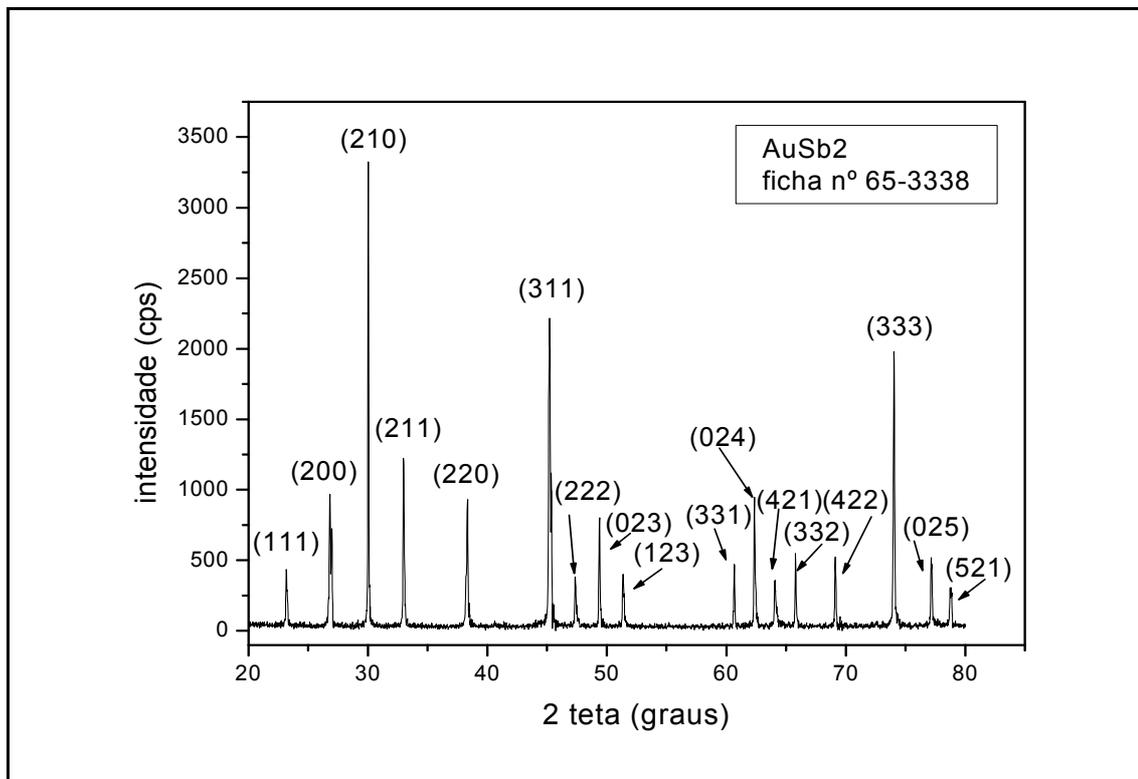
Posterior à fusão, todas as amostras foram submetidas ao pré-tratamento descrito no item 4.2 deste trabalho, onde foram adequadamente polidas com Alumina até apresentarem um aspecto plano e especular de sua superfície, de um ponto de vista macroscópico. Seguido a isto, os materiais AuSb<sub>2</sub>, AuCu, AuSn e AuIn foram submetidos às técnicas de caracterização física já descritas neste trabalho.

## **5.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS**

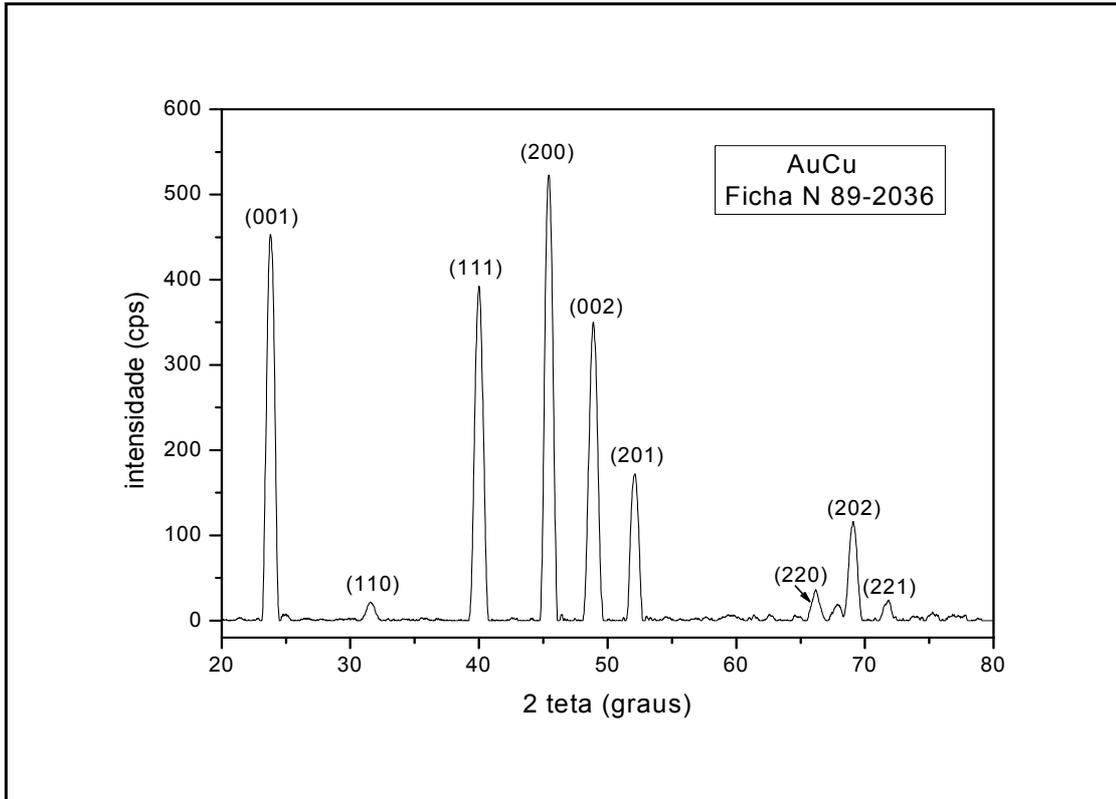
### **5.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)**

As Figuras 12, 13, 14 e 15 apresentam os difratogramas referentes aos compostos intermetálicos obtidos neste trabalho. São eles: AuSb<sub>2</sub>, AuCu, AuSn e

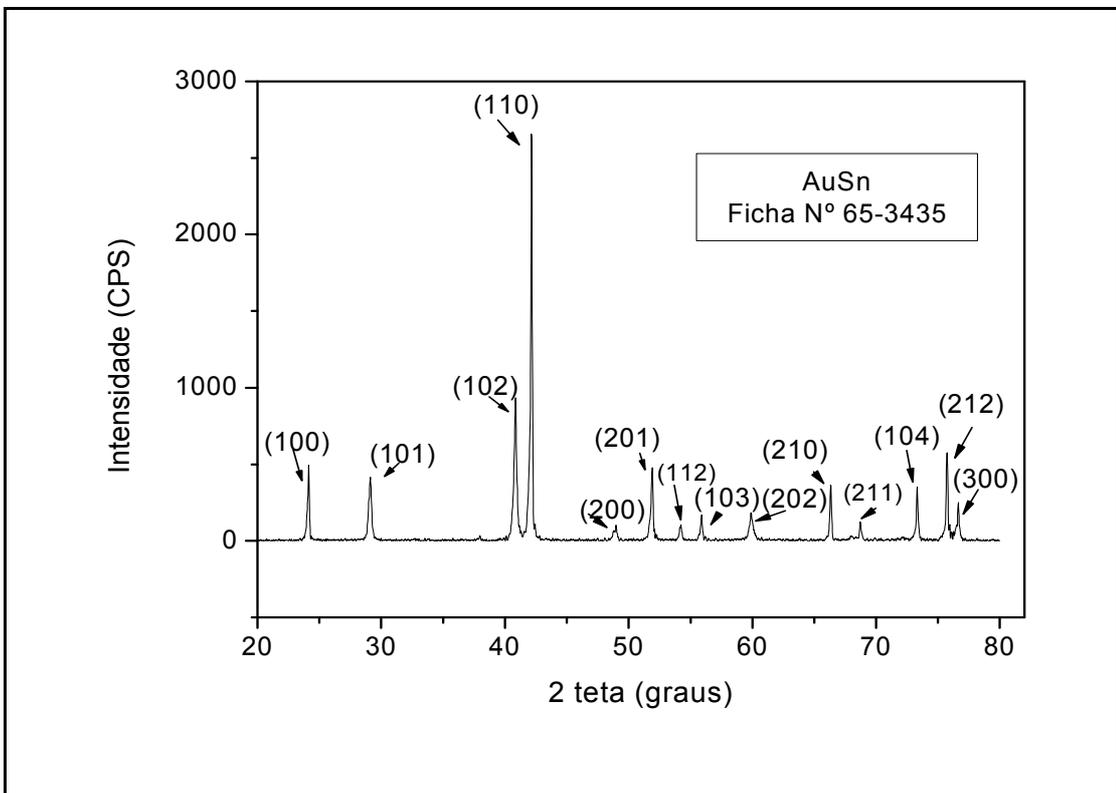
AuIn. O que se verifica nas Figuras 12, 13 e 14 são difratogramas de materiais com excelente perfil de difração, o que comprova suas características cristalinas. Os difratogramas foram comparados com as fichas cristalográficas da literatura (PCPDFWIN, versão 2.4, JCPDS-ICDD®; *CRYSTMET*, versão 4.3.0). A posição (em graus) ocupada pelos picos é um forte indício de que os átomos que formam o corpo das amostras estudadas ocupam posições similares àquelas ocupadas pelos átomos que constituíam o corpo do material do qual o perfil de difração encontrado no banco de dados foi extraído (CULLITY e STOCK, 2001), de modo que todos os picos identificados nos perfis experimentais para AuSb<sub>2</sub>, AuCu e AuSn ocupam posições com menos de 0,5 grau de deslocamento em relação aos picos contidos nos perfis armazenados no banco de dados. No caso do composto intermetálico AuIn, este não pôde ser indexado devido ao fato de ainda não haver na literatura uma ficha cristalográfica com o perfil de difração para este material.



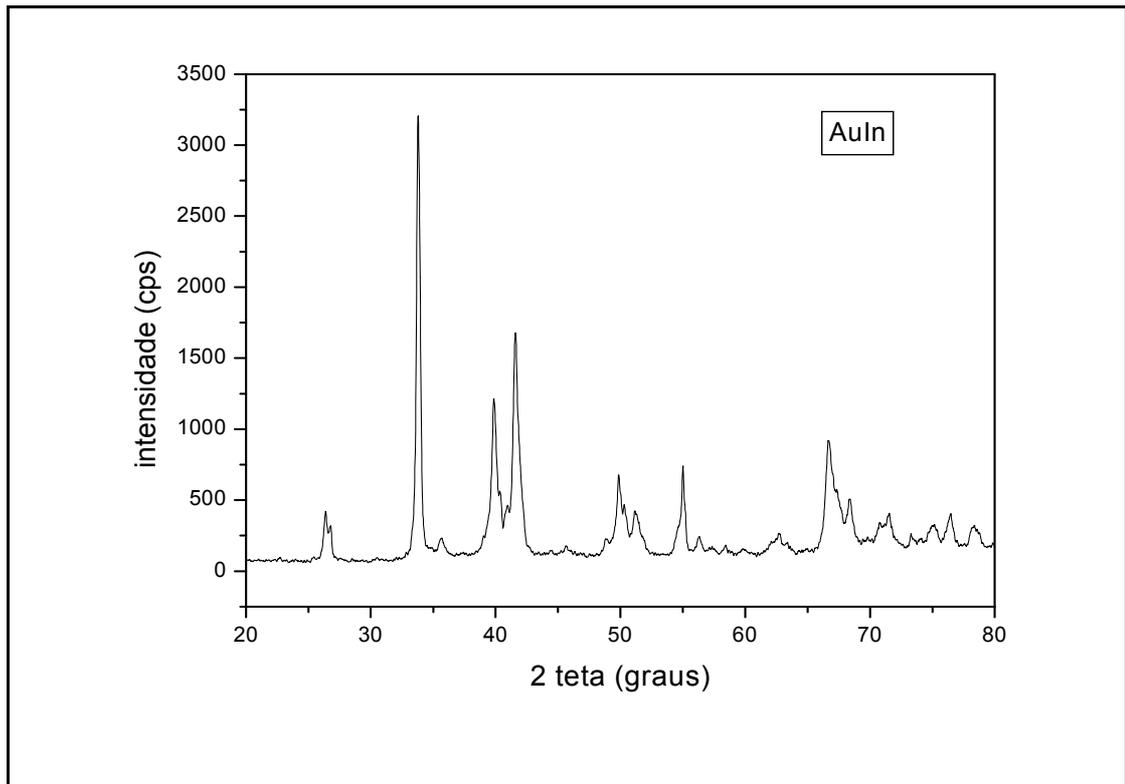
**Figura 12:** Difratograma referente à Fase Intermetálica AuSb<sub>2</sub>.



**Figura 13:** Difractograma referente à Fase Intermetálica AuCu.



**Figura 14:** Difractograma referente à Fase Intermetálica AuSn.



**Figura 15:** Difratoograma referente à Fase Intermetálica AuIn.

Os dados reunidos na Tabela 5 referem-se às informações cristalográficas a respeito das estruturas cristalinas de cela unitária dos compostos intermetálicos que são o grupo espacial referente a cada um deles, o símbolo *Pearson*, bem como seus respectivos valores de parâmetros de rede.

**Tabela 5:** Parâmetros cristalográficos obtidos por comparação com os perfis da literatura para o Ouro e para os intermetálicos AuSb<sub>2</sub>, AuCu e AuSn.

Material	Sistema de cela unitária	Grupo espacial	Símbolo Pearson	Parâmetros de rede (Å)		
				A	B	C
<b>Au policristalino</b>	Cúbico	Fm $\bar{3}$ m	cF4	4,0782	4,0782	4,0782
<b>AuSb<sub>2</sub></b>	Cúbico	Pa $\bar{3}$	cP12	6,660	6,660	6,660
<b>AuCu</b>	Tetragonal	P4/mmm	tP4	3,964	3,964	3,672
<b>AuSn</b>	Hexagonal	P6 <sub>3</sub> /mmc	hP4	4,322	4,322	5,522
<b>AuIn</b>	Triclínico					

Uma vez que a primeira tentativa de caracterizar os compostos intermetálicos aqui estudados foi bem sucedida, ou seja, a comparação pico a pico a partir dos perfis encontrados no banco de dados e aqueles referentes a cada amostra não apresentou discordâncias significativas, outras informações também importantes no processo de caracterização das estruturas cristalinas destes materiais são fundamentais. Um ponto importante que evidencia a formação de Fases Intermetálicas Ordenadas é a transformação de cela unitária. Na Figura 16 são apresentadas as estruturas cristalinas de cela unitária para: (A) Ouro puro e (B) AuSb<sub>2</sub> e na Figura 17 para: (A) AuCu e (B) AuSn. O Ouro possui uma estrutura de cela unitária Cúbica de Faces Centradas (CFC) com valores idênticos para os parâmetros de rede a, b e c. Porém ao longo da síntese, AuCu resultou em um sistema Tetragonal e AuSn num sistema Hexagonal. De acordo com a literatura (MASSALSKI, 1990), AuIn exibe uma estrutura cristalina Triclínica, porém, não existem informações cristalográficas na citada literatura que confirmem este fato. No caso de AuSb<sub>2</sub>, a estrutura se manteve Cúbica de Faces Centradas (CFC), mas o volume da cela unitária aumentou passando a comportar 12 átomos por cela.

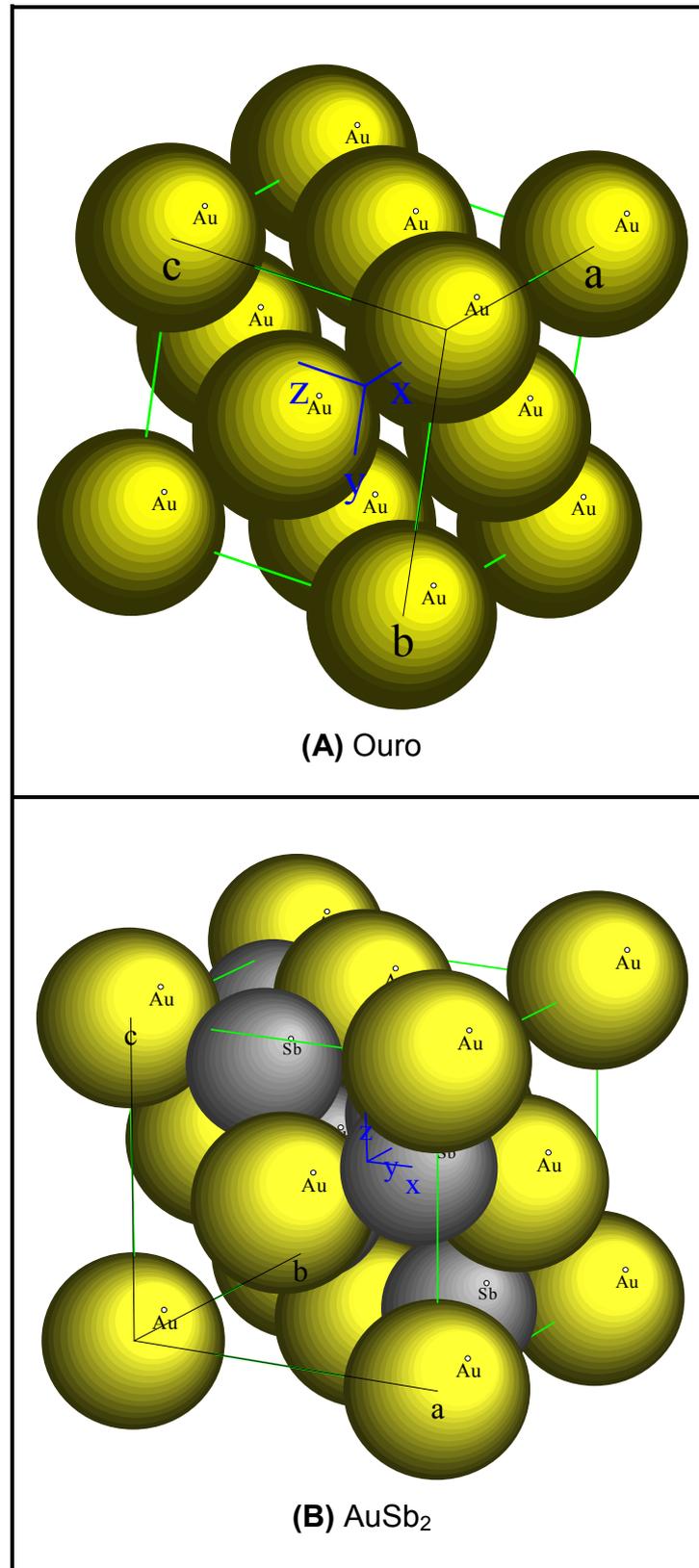
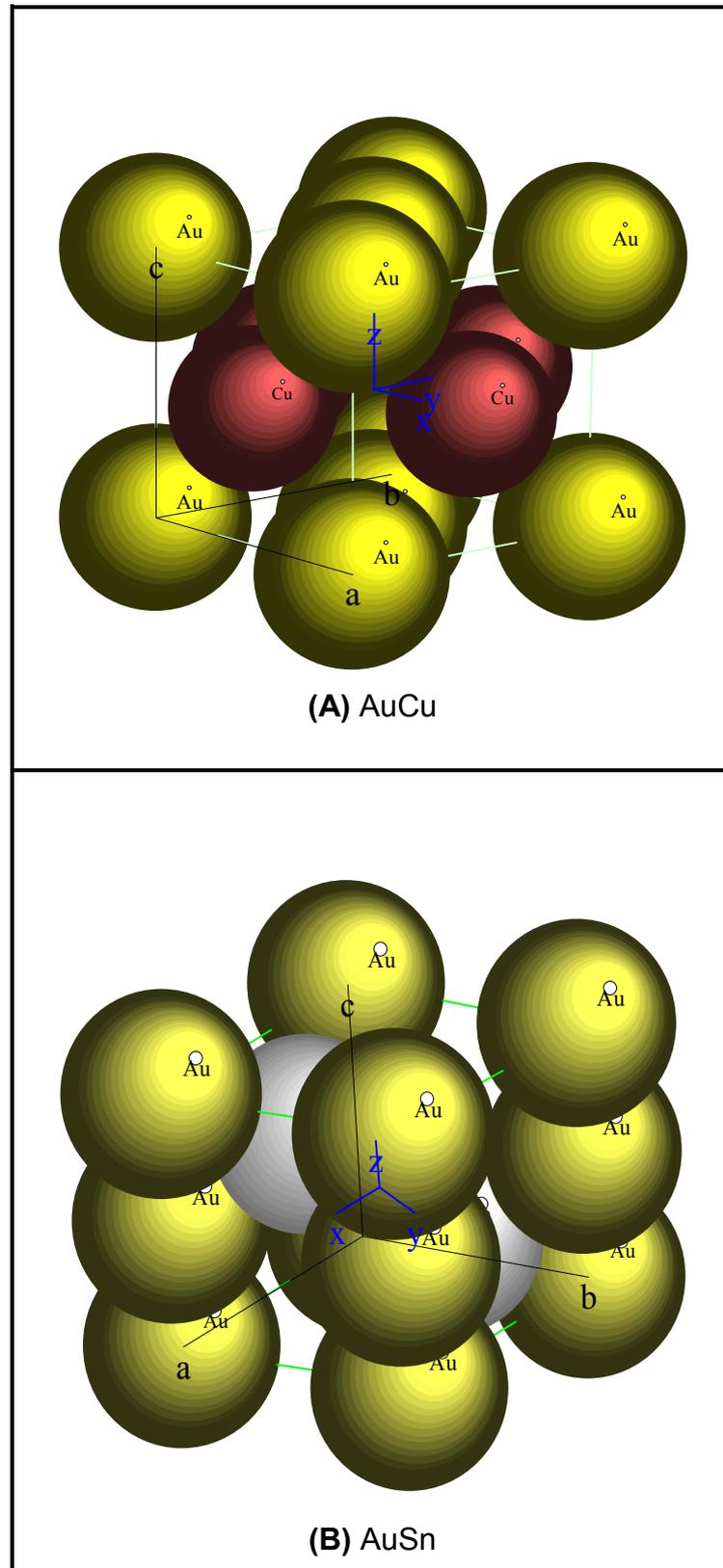


Figura 16: Estrutura de cela unitária para os intermetálicos: (A) Ouro puro e (B) AuSb<sub>2</sub>.



**Figura 17:** Estrutura de célula unitária para os intermetálicos: (A) AuCu e (B) AuSn.

A Tabela 6 relaciona as amostras AuSb<sub>2</sub>, AuCu e AuSn com os planos cristalográficos na direção dos quais encontra-se a orientação preferencial de crescimento destes materiais. O plano cristalográfico referente à orientação de crescimento preferencial de cada Fase Intermetálica Ordenada foi encontrado a partir da comparação entre as intensidades dos picos mais intensos verificados nos perfis experimentais de cada composto intermetálico e os picos correspondentes contidos nos perfis de difração da literatura. Esta informação pode futuramente vir a contribuir para o avanço dos estudos realizados sobre a influência da densidade eletrônica das Fases Intermetálicas sobre as reações de eletrocatalise (PINTO e ÂNGELO, 2007).

**Tabela 6:** Orientação preferencial de crescimento das Fases Intermetálicas: AuSb<sub>2</sub>, AuCu e AuSn.

<b>Intermetálicos</b>	<b>Plano (hkl)</b>
AuSb <sub>2</sub>	(210)
AuCu	(200)
AuSn	(110)

A Tabela 7 relaciona as menores distâncias inter-atômicas do tipo Au-Au, Au-M e M-M (com M = Sb, Cu e Sn) encontradas para os compostos intermetálicos aqui estudados. Estes valores foram obtidos a partir dos dados extraídos da literatura através do banco de dados *Crystmet*, versão 4.3.0 e foram utilizados no programa *Carine Crystallography*®, versão 3.1 para a obtenção das distâncias.

**Tabela 7:** Menores distâncias interatômicas das Fases Intermetálicas Ordenadas.

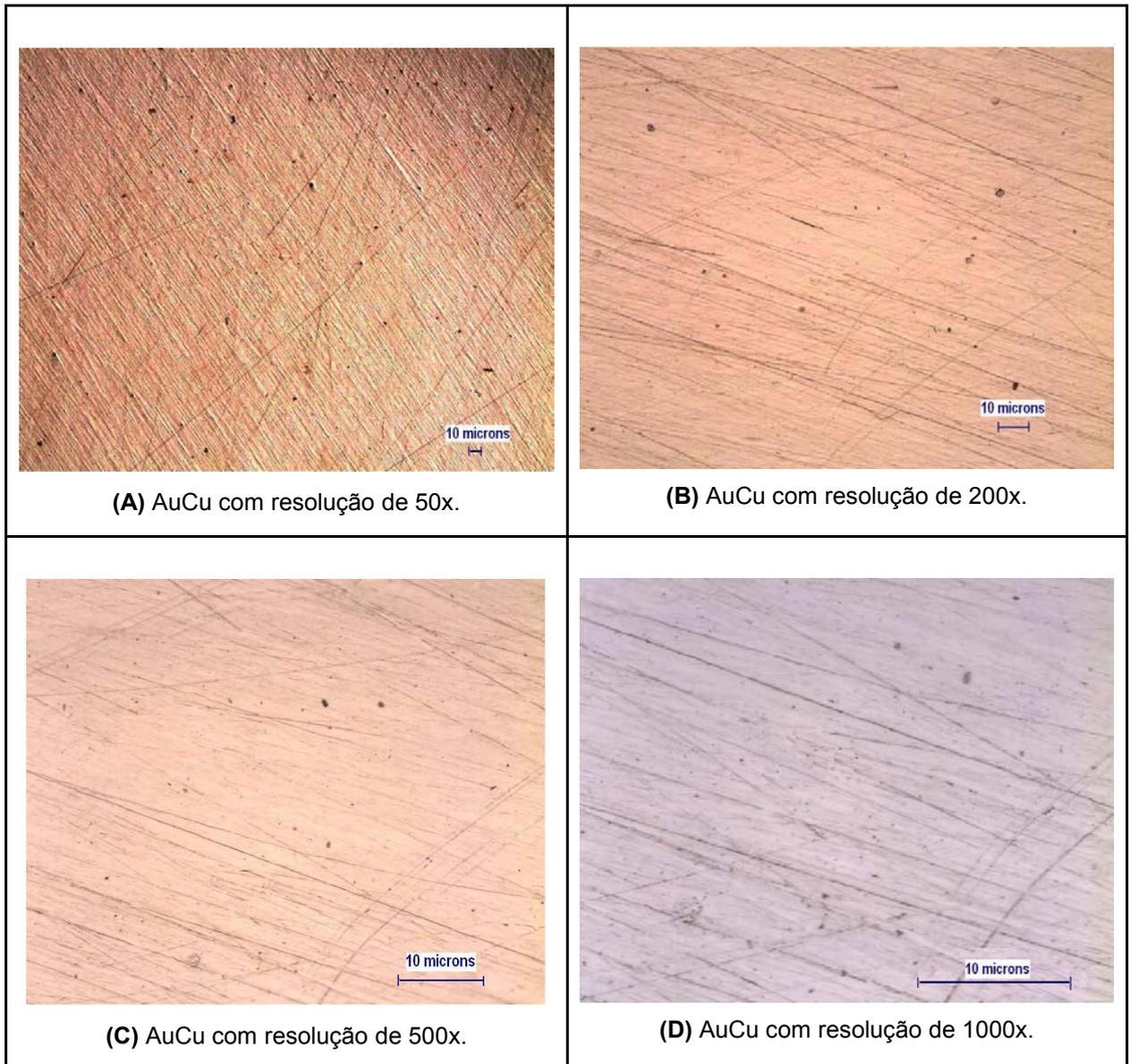
<b>Materiais</b>	<b>Distâncias entre os átomos (Å)</b>		
	<b>Au-Au</b>	<b>Au-M</b>	<b>M-M</b>
<b>Au</b>	2,88		
<b>AuSb<sub>2</sub></b>	4,71	4,33 2,76	3,72
<b>AuCu</b>	2,80	2,70	2,80
<b>AuSn</b>	4,32	2,85	3,72

As informações contidas na Tabela 7 são fundamentais para o estudo realizado neste trabalho. Verifica-se que as distâncias entre os átomos de Ouro aumentaram para AuSb<sub>2</sub> e AuSn quando comparadas com a distância Au-Au da estrutura do Ouro policristalino, porém, verifica-se que tais distâncias foram reduzidas para o composto intermetálico AuCu. As variações ocorridas para os parâmetros de rede das Fases Intermetálicas em relação ao Ouro policristalino juntamente com a transformação da estrutura de cela unitária para estes compostos intermetálicos, podem comprovar que uma variação entre as distâncias dos sítios de Ouro dos compostos intermetálicos ocorreu, o que implica num material com uma disposição geométrica diferente daquela do metal puro.

Assim, a técnica de Difração de Raios X foi fundamental para a caracterização física das Fases Intermetálicas Ordenadas, pois evidenciou a cristalinidade das amostras, atestando para um perfil de difração bastante próximo dos valores apresentados na literatura. Também comprovou uma mudança na estrutura de cela unitária. Por intermédio da técnica de DRX pôde se conhecer a direção a direção de crescimento de orientação preferencial do crescimento de cada Fase Intermetálica Ordenada. Além do que, informações a respeito das variações nas distâncias entre os átomos que constituem o corpo das amostras foram obtidas com boa precisão. Todos estes fatos caracterizam a formação de um material distinto, com características geométricas diferentes dos metais componentes.

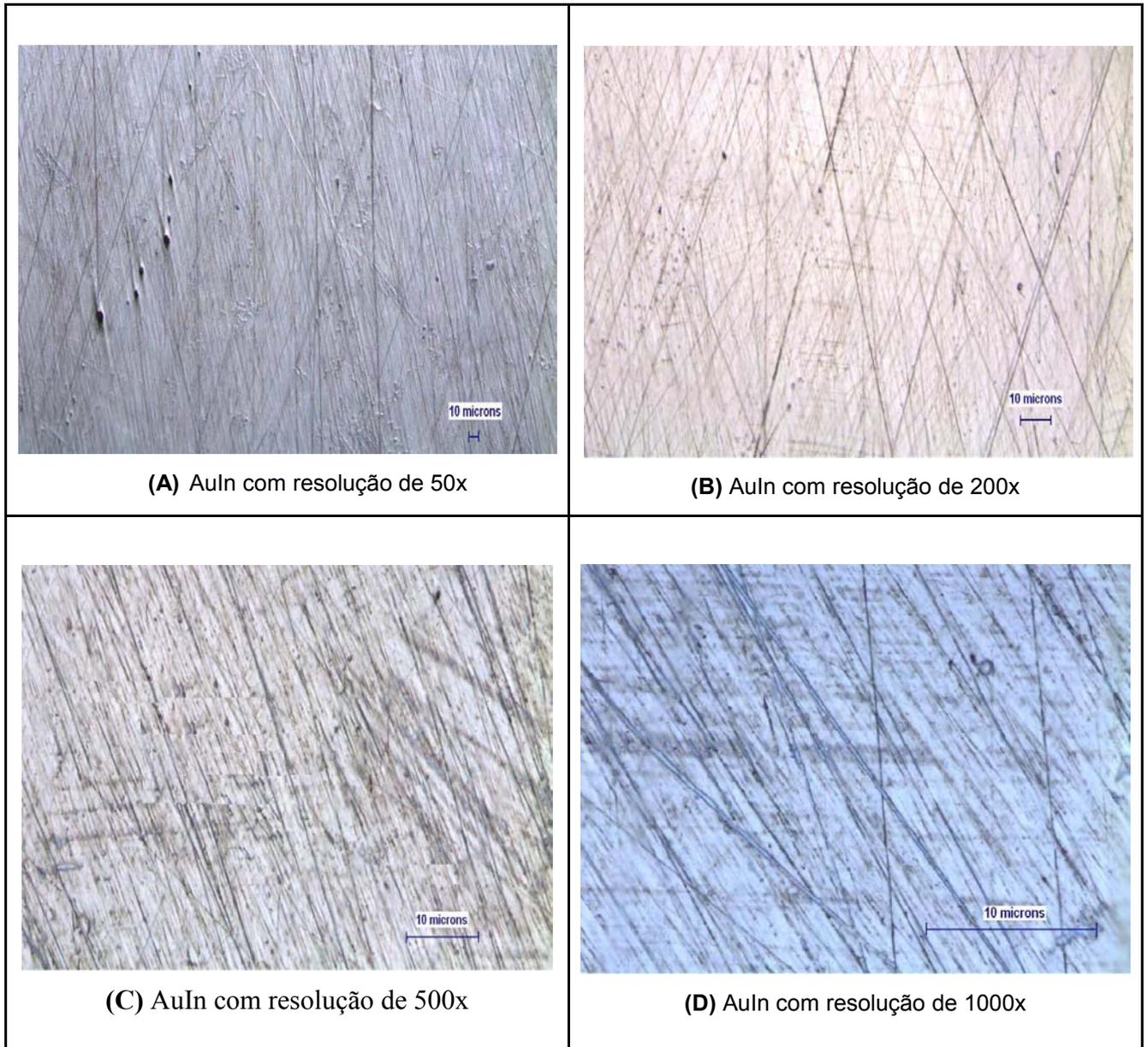
## 5.2.2 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

A Figura 18 ilustra as micrografias referentes à superfície do composto intermetálico AuCu, nas resoluções de (A) 50x, (B) 200x, (C) 500x e (D) 1000x.



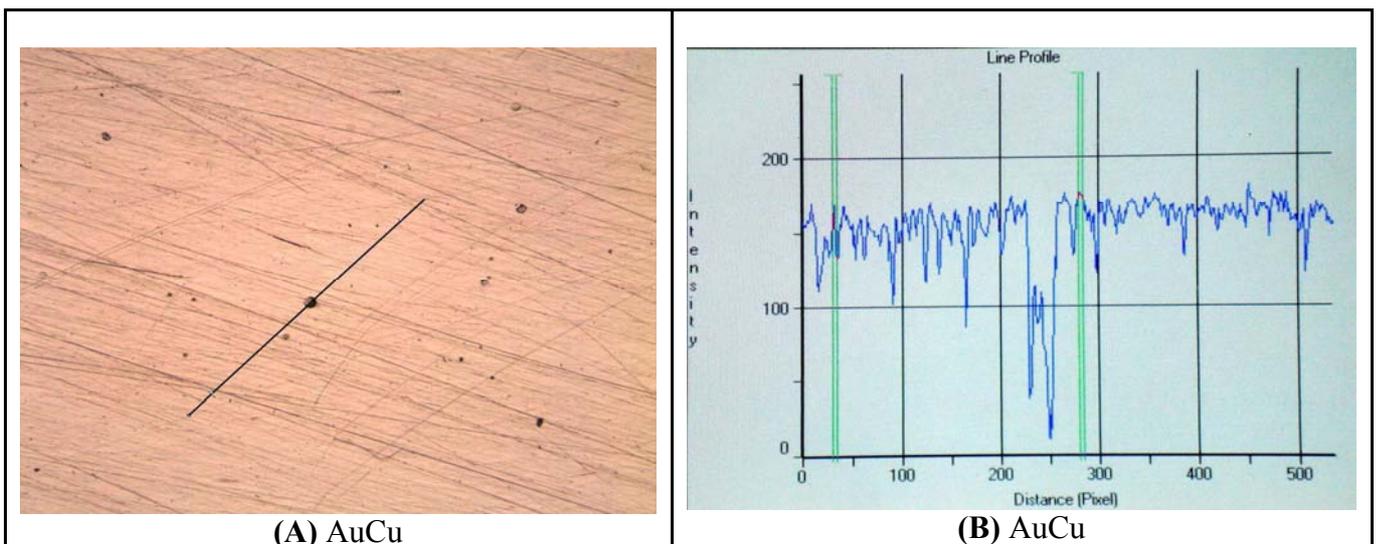
**Figura 18:** Micrografias referentes à superfície da Fase Intermetálica AuCu nas resoluções de: (A) 50x, (B) 200x, (C) 500x e (D) 1000x.

A Figura 19 refere-se às micrografias para o composto intermetálico AuIn, extraídas nas mesmas condições que aquelas da figura 18, sendo: (A) 50x, (B) 200x, (C) 500x e (D) 1000x.

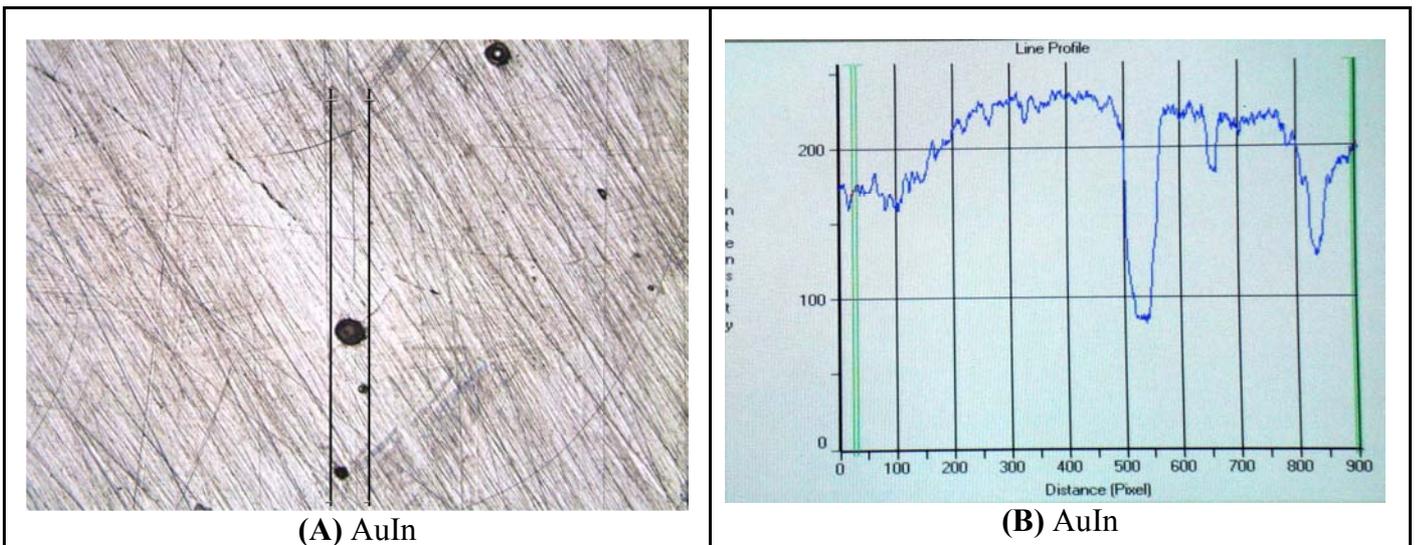


**Figura 19:** Micrografias referentes à superfície da fase intermetálica AuIn nas resoluções de: (A) 50x, (B) 200x, (C) 500x e (D) 1000x.

As micrografias ilustradas nas figuras 18 e 19 referentes aos materiais AuCu e AuIn, respectivamente, apresentam superfícies homogêneas evidenciando apenas uma fase. Todas as imagens foram capturadas após a seqüência das três fusões (quatro para AuCu) já citadas no procedimento experimental. Verifica-se que o número de fusões realizadas apresenta-se numa quantidade adequada para síntese de FIO's, uma vez que o produto final é monofásico, sem presença de aglomerados de quaisquer dos metais componentes. Os materiais AuSb<sub>2</sub> e AuSn não foram submetidos à caracterização por MO devido ao fato de estes terem sido fundidos num período em que o Microscópio Óptico ainda não se encontrava instalado no referido laboratório de Eletrocatalise e Reações Superficiais. Tanto para AuCu como para AuIn, a presença de riscos sobre a superfície é aparente e se deve ao processo de polimento da superfície das amostras. Em todas as resoluções é possível visualizar a presença de buracos (pontos escuros da micrografia), distribuídos ao longo de toda a superfície analisada. Os buracos são evidenciados devido à diferença de contraste da luz que é refletida da superfície analisada. Com relação à formação dos buracos, supõe-se que estes ocorram devido à presença do gás Argônio no interior do forno de arco voltaico o qual fica retido formando bolhas no momento da fusão das Fases Intermetálicas.



**Figura 20:** (A) Micrografia referente à superfície de AuCu, com resolução de 200x e (B) Gráfico de rugosidade (intensidade luminosa X pixels) da superfície de AuCu.



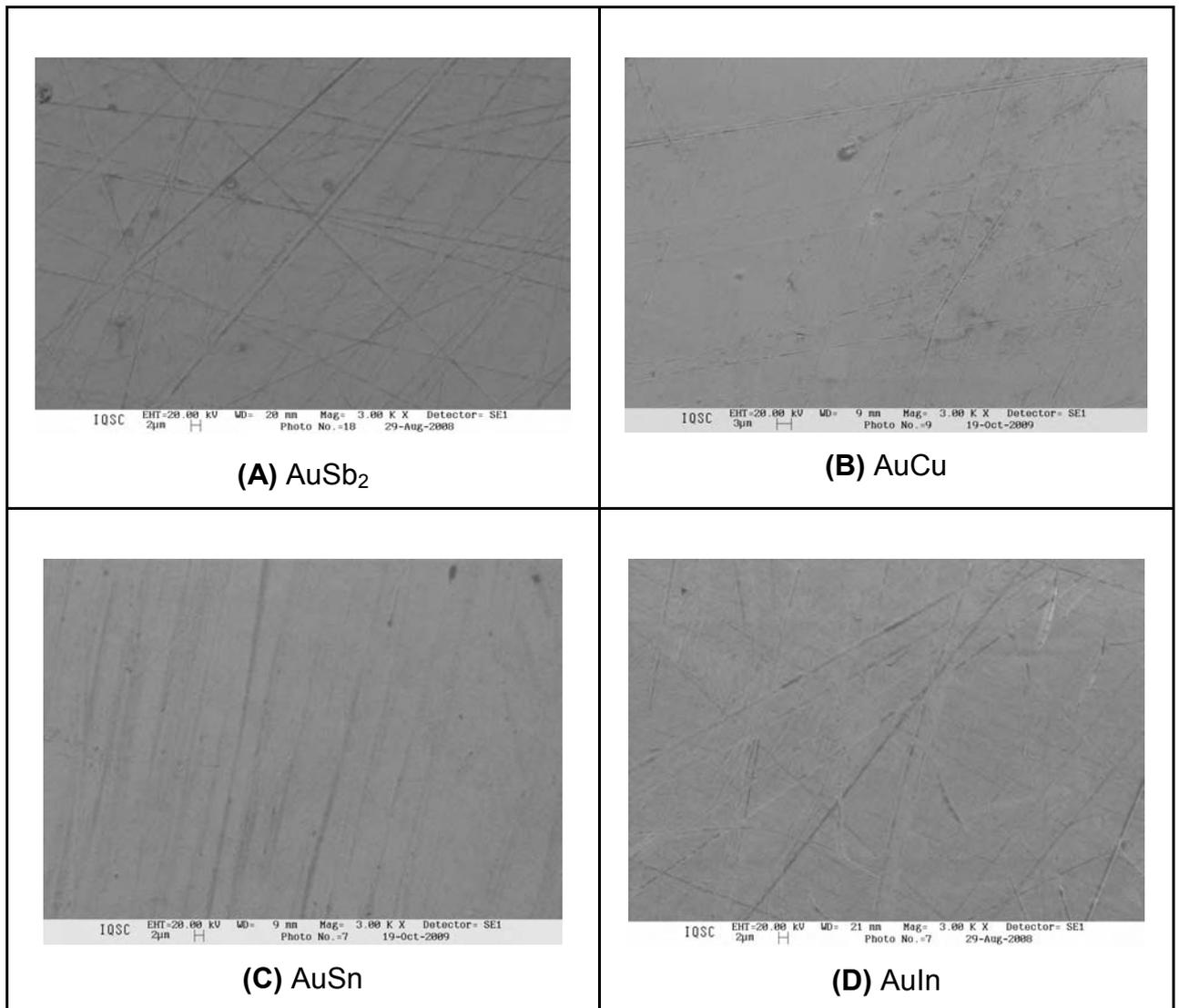
**Figura 21:** (A) Micrografia referente à superfície de AuIn, com resolução de 200x e (B) Gráfico de rugosidade (intensidade luminosa X pixels) da superfície de AuIn.

A partir das Figuras 20 e 21 pode-se conferir uma análise bastante confiável da evidência de buracos na superfície dos compostos intermetálicos. Tanto para a superfície de AuCu (Figura 20) quanto para AuIn (Figura 21), verifica-se gráficos de intensidade versus a distância (pixels) que relacionam a presença destes buracos na superfície das amostras com a redução da intensidade da luz na região, de onde também se vê uma relação diretamente proporcional na redução da intensidade com o diâmetro dos buracos (Figura 21). O polimento das amostras antes da caracterização tornou a superfície mais regular, porém, a presença dos riscos promoveu uma configuração disforme e desalinhada dos gráficos.

Os resultados obtidos através da análise das Fases Intermetálicas pela técnica de MO mostraram que o processo de fusão utilizado foi efetivo na obtenção dos materiais, evidenciando superfícies acentuadamente homogêneas, compostas por uma única fase, sem quaisquer evidências de aglomerados dos metais componentes.

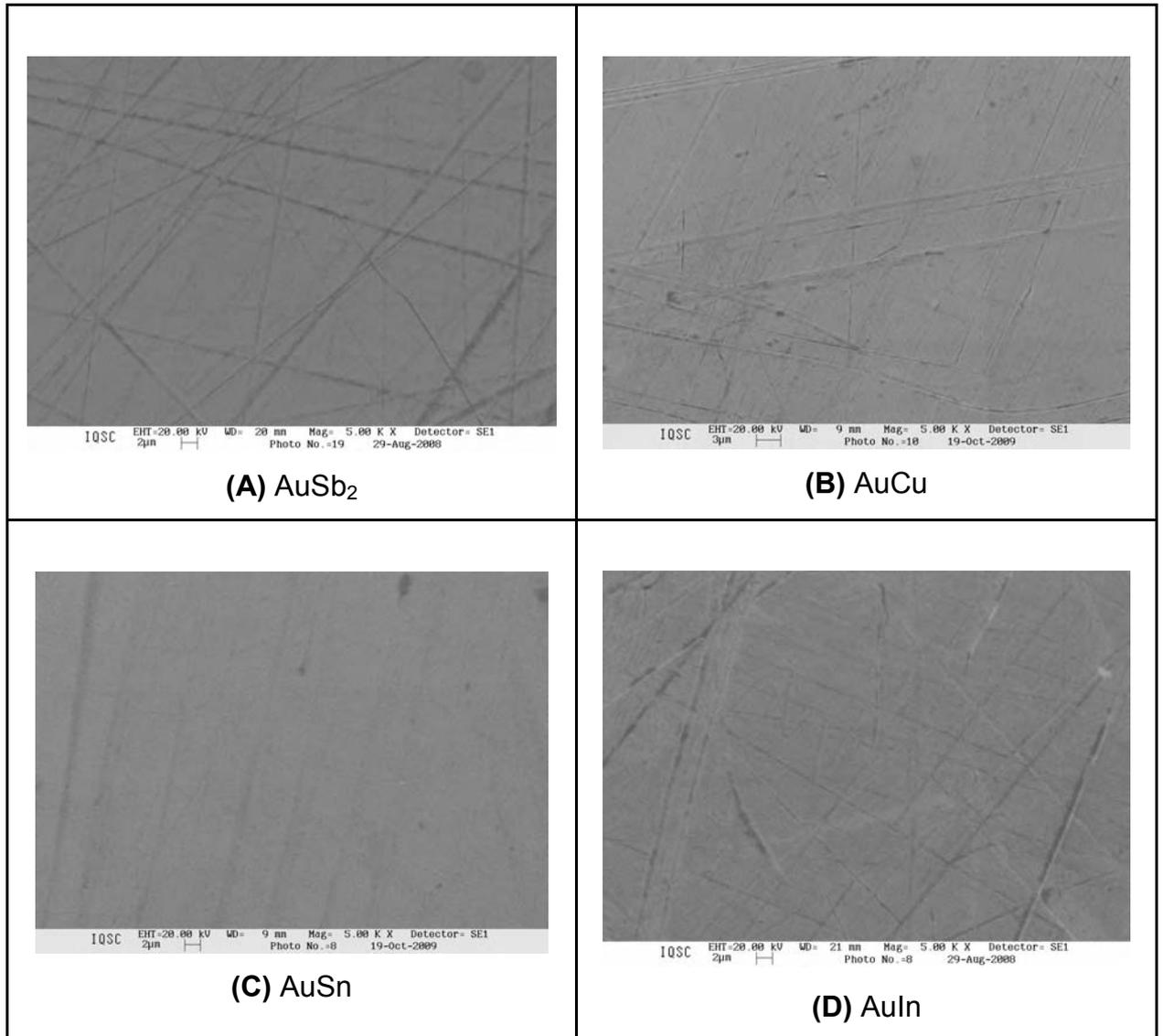
### 5.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM DETECÇÃO DE ENERGIA DISPERSIVA POR RAIOS X (MEV-EDX).

A Figura 22 ilustra quatro micrografias em resolução de aumento de 3000 vezes, referentes às Fases Intermetálicas Ordenadas AuSb<sub>2</sub>, AuCu, AuSn e AuIn, exatamente nesta ordem.



**Figura 22:** Micrografias obtidas a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura para: (A) AuSb<sub>2</sub>, (B) AuCu, (C) AuSn e (D) AuIn com um aumento de 3000 vezes;

As micrografias ilustradas na Figura 23 também foram obtidas através da técnica de MEV e referem-se aos materiais: A) AuSb<sub>2</sub>, B) AuCu, C) AuSn e D) AuIn, respectivamente, com um aumento da ordem de 5000 vezes.

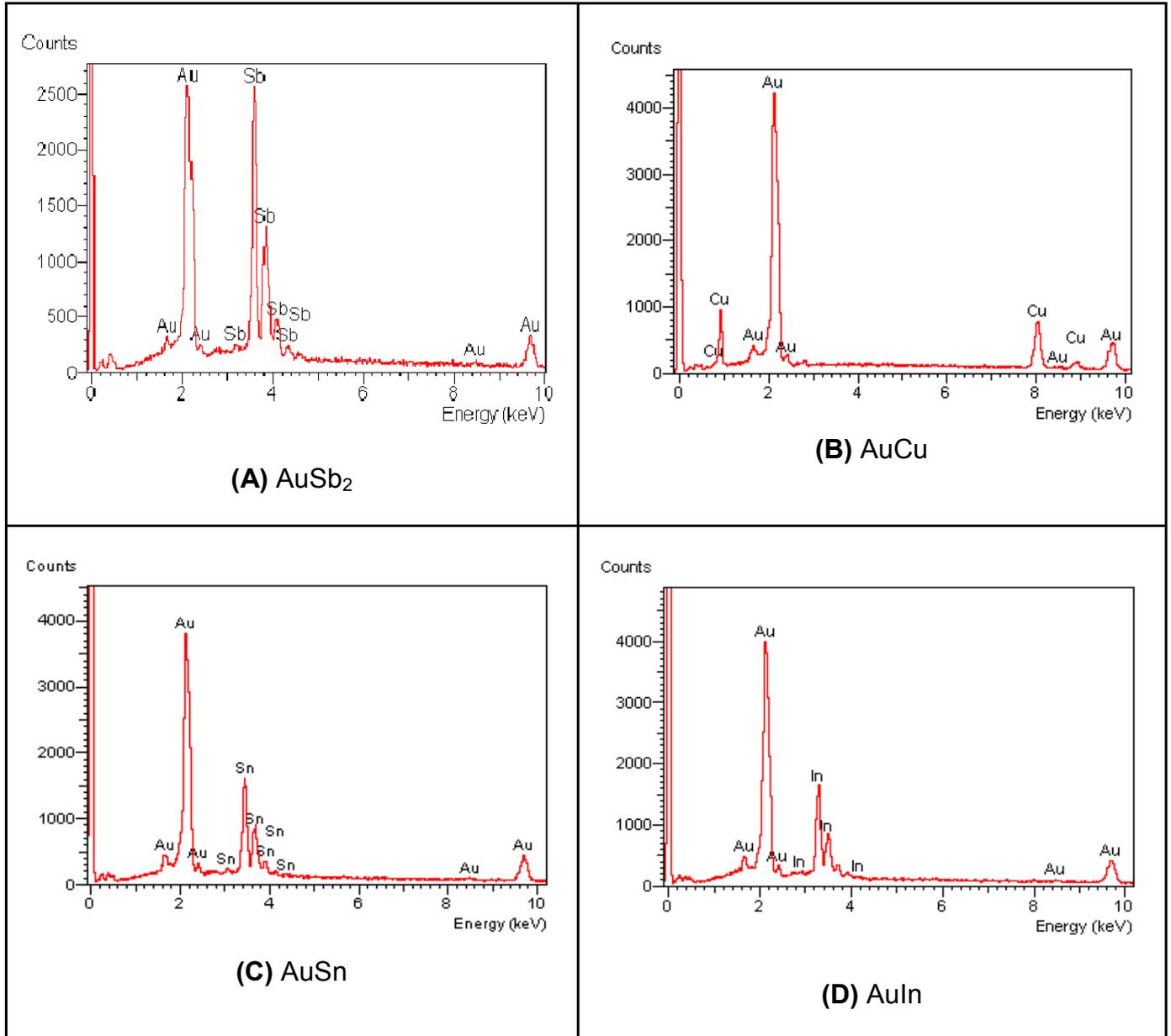


**Figura 23:** Micrografias obtidas a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura para: (A) AuSb<sub>2</sub>, (B) AuCu, (C) AuSn e (D) AuIn com um aumento de 5000 vezes;

A técnica de MEV se configura numa ferramenta semelhante ao Microscópio Óptico, porém muito mais potente e com resolução de aumento muito maior do que no caso do MO, que possibilita uma melhor visualização das prováveis regiões distintas na superfície dos materiais, caso elas existam.

Numa avaliação geral das micrografias obtidas tanto na Figura 22 quanto na Figura 23, pode-se verificar para todos os compostos intermetálicos a presença de apenas uma fase, que se distribui homogeneamente por toda a superfície dos compostos Intermetálicos. Estas informações confirmam os resultados obtidos por MO.

A Figura 24 ilustra espectros obtidos a partir da técnica de EDX para os compostos intermetálicos aqui estudados. Todos os espectros mostram composições unicamente binárias de todas as amostras, mostrando exclusivamente os elementos inicialmente pretendidos para cada intermetálico. Estas informações foram obtidas a partir da análise de alguns pontos (5 pontos) aleatórios da superfície de cada amostra. Os picos apresentados em cada gráfico são característicos dos elementos químicos presentes, de modo que, para o elemento Au, os mesmos picos aparecem nos quatro gráficos ilustrados. Os espectros mostrados na Figura 24 fazem referência às amostras (A) AuSb<sub>2</sub>, (B) AuCu, (C) AuSn e (D) AuIn, nessa ordem.



**Figura 24:** Espectros de EDX referente aos materiais: (A) AuSb<sub>2</sub>, (B) AuCu, (C) AuSn e (D) AuIn.

Uma vez que a técnica de EDX propicia resultados quantitativos em nível bastante confiável, ela foi de fundamental importância para o trabalho aqui desenvolvido. Verificou-se em todos os espectros, a presença apenas dos elementos inicialmente pretendidos quando da formação de cada intermetálico, o que exclui a possibilidade de haver impurezas significativas no corpo dos materiais submetidos à técnica. Também foi possível observar através dos dados reunidos na Tabela 8 que os percentuais atômicos se mantiveram (AuCu, AuSn e AuIn em

proporção 1:1, enquanto  $\text{AuSb}_2$  manteve sua relação 1:2), considerando o desvio padrão relativo à composição das amostras, durante o processo de formação das possíveis Fases Intermetálicas. No caso de  $\text{AuSb}_2$ , que possui o maior valor de desvio, uma explicação pertinente é que tenha havido perda de material ao longo do processo de fusão no forno de arco voltaico. Esta suposição também pode ser confirmada pelo fato de não se verificar no espectro de EDX do  $\text{AuSb}_2$ , a presença de outros elementos químicos que possam ser acrescentados à estequiometria como impurezas.

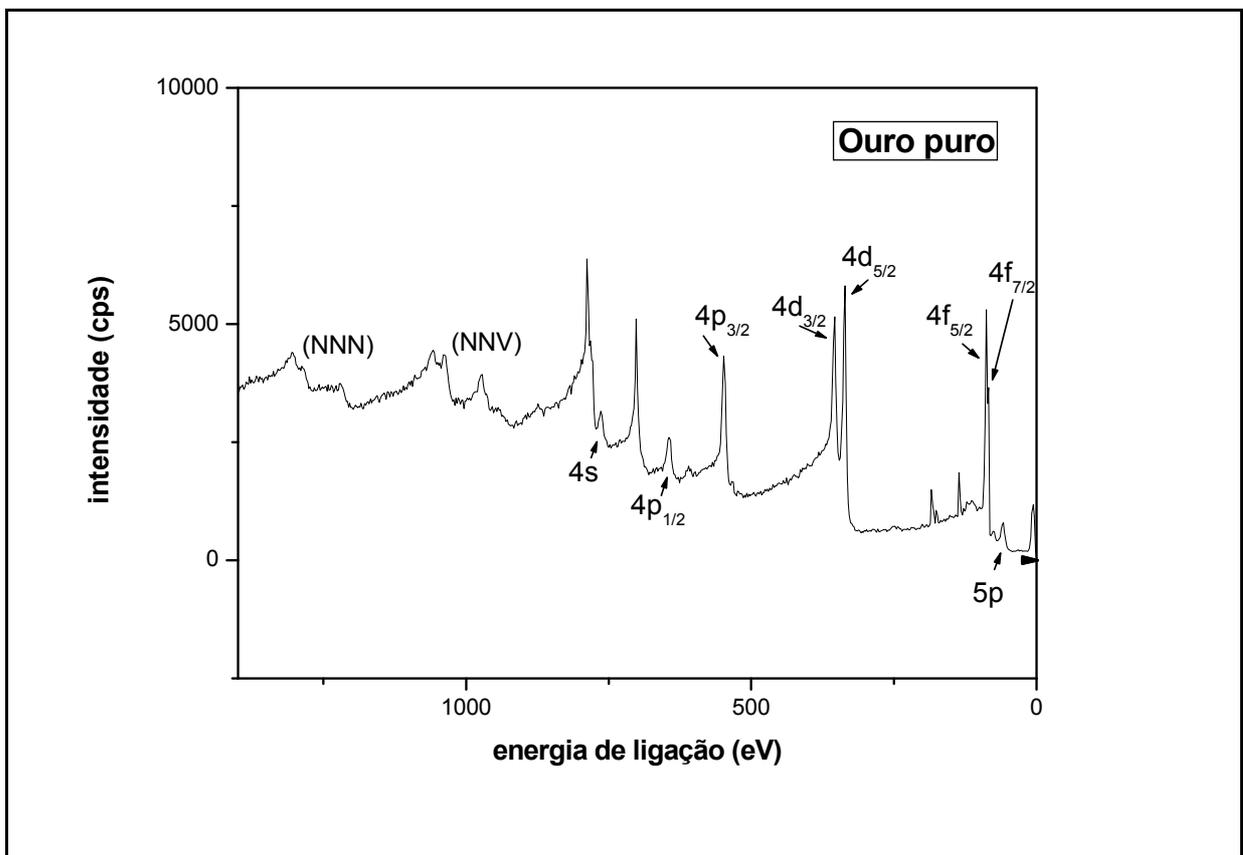
**Tabela 8:** Composição atômica obtida a partir da análise de EDX para os materiais: (A)  $\text{AuSb}_2$ , (B)  $\text{AuCu}$ , (C)  $\text{AuSn}$  e (D)  $\text{AuIn}$ .

Material	Porcentagens atômicas médias $\pm$ Desvio Padrão				
	Sb	Sn	Cu	Au	In
<b><math>\text{AuSb}_2</math></b>	69,6 $\pm$ 0,7			30,4 $\pm$ 0,7	
<b><math>\text{AuCu}</math></b>			52,1 $\pm$ 0,3	47,9 $\pm$ 0,3	
<b><math>\text{AuSn}</math></b>		51,0 $\pm$ 0,2		49,0 $\pm$ 0,2	
<b><math>\text{AuIn}</math></b>				49,9 $\pm$ 0,3	50,1 $\pm$ 0,3

De acordo com os resultados obtidos, a técnica de MEV atestou para a formação de materiais homogêneos por todo seu corpo, comprovando a ausência de aglomerados dos respectivos metais componentes. Esta homogeneidade também se configurou num forte indicador da formação de um material distinto dos metais puros utilizados para a formação das Fases Intermetálicas Ordenadas. Os resultados de EDX foram bastante efetivos na comprovação da estequiometria das Fases Intermetálicas finais. Dentro do limite aceitável de erro percentual, verificou-se que as proporções estequiométricas inicialmente pretendidas foram mantidas ao longo de todo o processo de síntese. Tais resultados atestam para um processo de obtenção bem sucedido das Fases Intermetálicas Ordenadas.

## 5.2.4 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA POR RAIOS X (EFX)

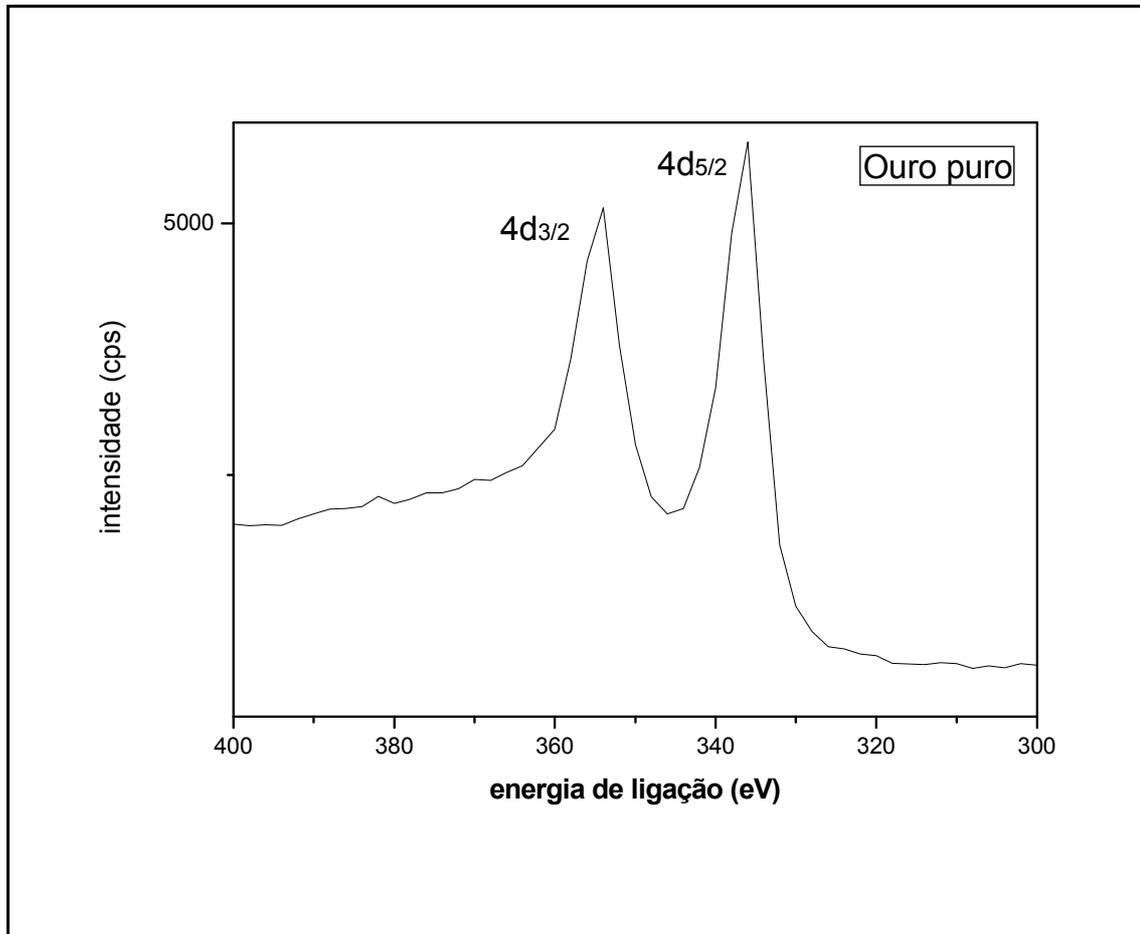
A Figura 25 ilustra um espectro de longa varredura, nos limites de 0 a 1400 eV para o Ouro policristalino, onde se verificam vários picos referentes à energia dos elétrons contidos nos átomos da superfície para este elemento. Tal espectro foi comparado com a teoria (MOULDER, 1992), de modo que cada pico presente corresponde a linhas fotoeletrônicas, bem definidas. Os espectros de longa varredura referentes aos elementos puros utilizados neste trabalho (Sb e In), assim como aqueles das Fases Intermetálicas  $\text{AuSb}_2$  e  $\text{AuIn}$  apresentam boa definição entre os limites de energia já citados.



**Figura 25:** Espectro de longa varredura obtida por EFX da superfície do Ouro puro.

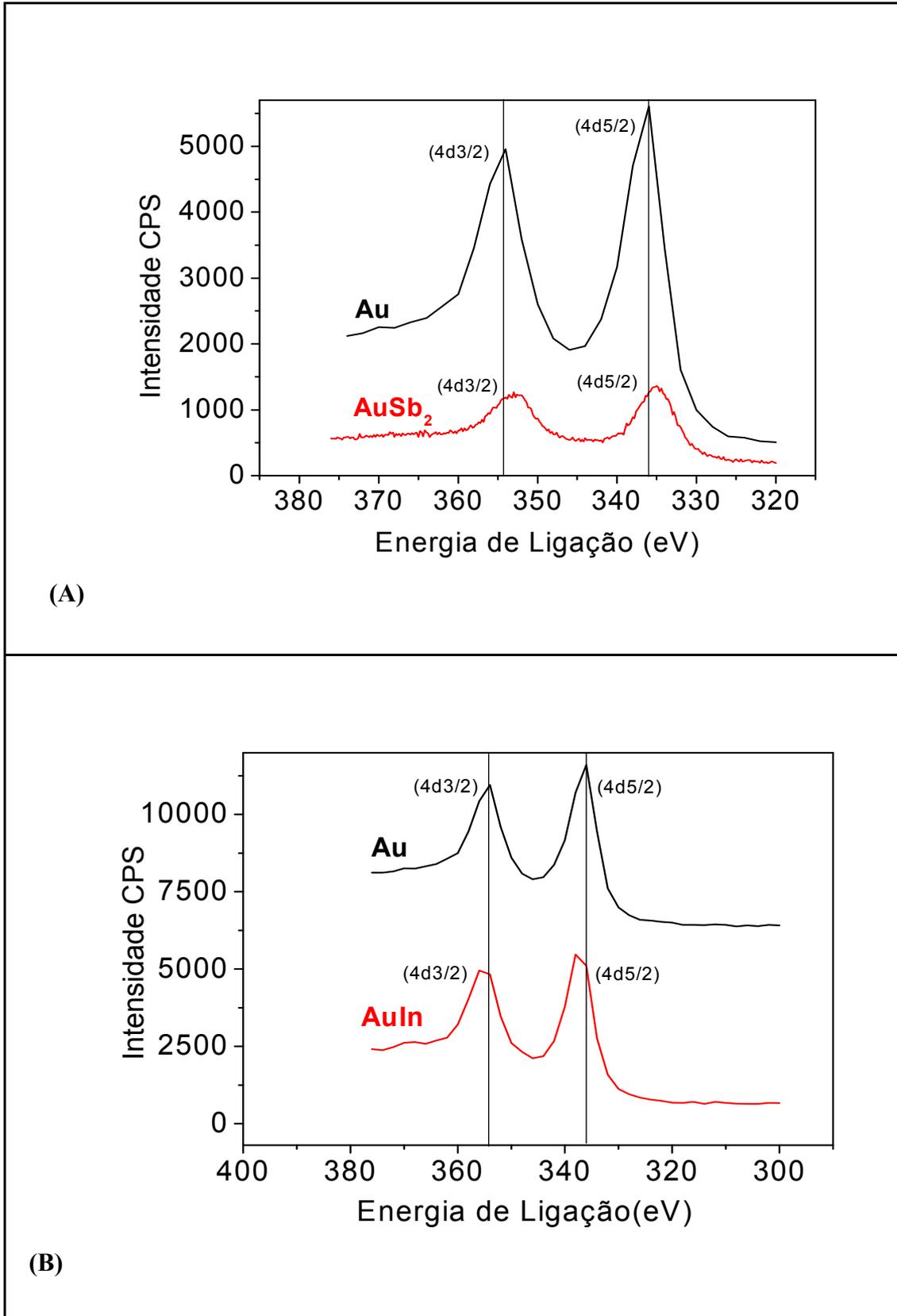
A Figura 26 apresenta um espectro entre os limites de 300 a 400 eV de energia de ligação para o Ouro, onde se verificam os subníveis energéticos  $4d_{3/2}$  e  $4d_{5/2}$ . Este limite foi escolhido devido a boa definição dos picos tanto para o

elemento Ouro quanto para os compostos intermetálicos e aparecem sem qualquer sobreposição de outros picos, como será visto mais adiante numa comparação entre os espectros.



**Figura 26:** Espectro de EFX da superfície do Ouro puro para os picos  $4d_{3/2}$  e  $4d_{5/2}$ .

Na Figura 27 podem ser observados os subníveis energéticos  $4d_{3/2}$  e  $4d_{5/2}$  para: (A) Ouro policristalino e  $AuSb_2$  e (B) Ouro policristalino e  $AuIn$ , respectivamente. Para as Fases Intermetálicas Ordenadas  $AuCu$  e  $AuSn$ , a análise pela técnica de EFX não foi possível devido ao fato de que estas ainda não haviam sido fundidas até a data em que a análise pela citada técnica ocorreu.



**Figura 27:** Espectros de EFX para os picos  $4d_{3/2}$  e  $4d_{5/2}$  do Ouro puro e dos compostos intermetálicos: (A)  $AuSb_2$  e (B)  $AuIn$ .

A partir dos dados obtidos é possível verificar na Figura 27 em (A) um significativo deslocamento para valores menores de energia de ligação dos elétrons que formam o pico energético do espectro de AuSb<sub>2</sub> em relação ao Ouro. Já no caso de (B), nota-se um deslocamento de mesma magnitude, porém para valores maiores de energia de ligação dos elétrons correspondentes ao pico energético do espectro de AuIn em relação ao Ouro puro.

Esta mudança nos valores de energia de ligação correspondente às Fases Intermetálicas Ordenadas em relação ao Ouro policristalino confirma que uma variação da densidade eletrônica dos materiais obtidos ocorreu, implicando tanto na alteração da configuração de densidade eletrônica do metal Ouro presente nos compostos intermetálicos, quanto do segundo elemento químico (Sb e In).

Informações quantitativas a respeito das informações visualizadas na Figura 27 podem ser confirmadas através dos dados contidos na Tabela 9, que mostram os deslocamentos de energia sofridos pelos elétrons dos orbitais 4d<sub>3/2</sub> e 4d<sub>5/2</sub> para as Fases Intermetálicas AuSb<sub>2</sub> e AuIn, em relação ao Ouro.

**Tabela 9:** Deslocamentos de energia de ligação sofridos pelos elétrons dos subníveis energéticos 4d<sub>3/2</sub> e 4d<sub>5/2</sub> das Fases Intermetálicas Ordenadas em relação ao metal Ouro.

<b>Composto Intermetálico</b>	<b>Orbital</b>	<b>Energia Ligação Metal Puro (Au) (eV)</b>	<b>Energia Ligação Intermetálico (Au) (eV)</b>	<b>Deslocamento (eV)</b>
AuSb <sub>2</sub>	4d <sub>3/2</sub>	354	353	-1
AuSb <sub>2</sub>	4d <sub>5/2</sub>	336	335	-1
AuIn	4d <sub>3/2</sub>	354	355	+1
AuIn	4d <sub>5/2</sub>	336	337	+1

De acordo com a Tabela 9, os deslocamentos de energia de ligação para os elétrons que formam os picos energéticos dos materiais intermetálicos foram da ordem de 1eV, tanto para AuSb<sub>2</sub> quanto para AuIn. A causa da variação nos valores das energias de ligação destes elétrons dos picos 4d<sub>3/2</sub> e 4d<sub>5/2</sub> das Fases

Intermetálicas Ordenadas está no fato de que um novo re-arranjo eletrônico ocorreu devido à formação dos compostos intermetálicos. O desvio para valores menores nas energias de ligação dos elétrons (orbitais  $4d_{3/2}$  e  $4d_{5/2}$ ), como é o caso de  $\text{AuSb}_2$ , implica num aumento da densidade eletrônica do Ouro em relação ao Antimônio confirmando uma aproximação do nível de Fermi para o intermetálico  $\text{AuSb}_2$ . No caso do intermetálico  $\text{AuIn}$ , o deslocamento se deu para valores mais positivos, o que sugere um aumento na densidade eletrônica do Índio em relação ao Ouro, promovendo um distanciamento dos picos energéticos ( $4d_{3/2}$  e  $4d_{5/2}$ ) do nível de Fermi.

Desta forma, os resultados obtidos através da técnica de EFX mostraram que a configuração da densidade eletrônica das Fases Intermetálicas Ordenadas foi alterada devido à presença do segundo elemento químico, o que promoveu um novo re-arranjo da densidade eletrônica superficial para estes materiais, diferente daquela encontrada no Ouro policristalino, o que poderá influenciar nas propriedades eletrocatalíticas destes materiais quando forem utilizados como materiais catalisadores de reações eletroquímicas.

## Capítulo 6

### 6 CONCLUSÕES

A partir da análise dos resultados obtidos para este trabalho de mestrado baseado na síntese feita por fusão a arco voltaico, tratamento térmico e caracterização física de Fases Intermetálicas Ordenadas, pode-se concluir que:

- Difração de Raios X foi fundamental para a caracterização física das Fases Intermetálicas Ordenadas, pois evidenciou a cristalinidade das amostras, atestando para um perfil de difração bastante próximo dos valores apresentados na literatura. Também comprovou uma mudança na estrutura de cela unitária, o que confirmou a formação de um material estruturalmente diferente daquele dos metais componentes. A técnica de DRX também confirmou a direção de crescimento de orientação preferencial do crescimento de cada Fase Intermetálica Ordenada. Além do que, informações a respeito das variações nas distâncias entre os átomos que constituem o corpo das amostras foram obtidas com boa precisão.
- Os resultados obtidos através da análise das Fases Intermetálicas Ordenadas pela técnica de MO foram efetivos para comprovar a formação de materiais diferentes daqueles componentes de cada composto intermetálico, evidenciando superfícies homogêneas, compostas por uma única fase, sem quaisquer evidências de aglomerados dos metais componentes.
- A análise dos resultados obtidos por MEV atestou para a formação de materiais homogêneos por todo seu corpo, comprovando a ausência de

aglomerados dos respectivos metais componentes. Esta homogeneidade também se configurou num forte indicador da formação de um material distinto dos elementos químicos puros utilizados para a formação das Fases Intermetálicas Ordenadas.

- Os resultados de EDX foram bastante efetivos na comprovação da estequiometria das Fases Intermetálicas Ordenadas finais. Dentro do limite aceitável de erro percentual, verificou-se que os percentuais atômicos inicialmente pretendidos para cada composto intermetálico foram mantidos ao longo de todo o processo de síntese. Tais resultados atestam para um processo de obtenção bem sucedido das Fases Intermetálicas Ordenadas.
- Os resultados obtidos através da técnica de EFX mostraram que a configuração da densidade eletrônica do elemento Ouro componente das Fases Intermetálicas Ordenadas foi alterada devido à presença do segundo elemento químico, o que promoveu um novo re-arranjo da densidade eletrônica superficial destes compostos intermetálicos, diferente daquela encontrada no Ouro puro. Tal fato poderá influenciar positivamente nas propriedades eletrocatalíticas destes materiais quando forem utilizados como materiais catalisadores de reações eletroquímicas.

Diante dos resultados obtidos neste trabalho, a partir da fusão e das caracterizações físicas realizadas para os materiais estudados pode-se afirmar que a obtenção das Fases Intermetálicas Ordenadas binárias de Ouro foi efetiva, resultando em materiais modificados estruturalmente, porém sem sofrer variações na sua estequiometria atômica. Além do que, a variação na configuração de densidade eletrônica também foi confirmada, sendo este um fator inicialmente pretendido quando da síntese dos compostos intermetálicos. Os resultados obtidos aqui permitem concluir que a síntese controlada das Fases Intermetálicas Ordenadas  $\text{AuSb}_2$ ,  $\text{AuCu}$ ,  $\text{AuSn}$  e  $\text{AuIn}$ , cujas características geométricas, morfológicas e eletrônicas foram alteradas foi muito bem sucedida, possibilitando assim o emprego destes materiais como eletrocatalisadores em sistemas eletroquímicos onde as reações que ocorrem sobre a superfície eletródica poderão ser controladas e estudadas a partir do

que já se conhece a respeito da geometria e da densidade eletrônica destas Fases Intermetálicas Ordenadas.

## Capítulo 7

### 7 REFERÊNCIAS

ALDABÓ, R. **Célula combustível a Hidrogênio**. 1. Ed. Artliber. 2004.

AMBIENTE ENERGIA. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br>>. Acessado em: 27 NOV. 2009.

ÂNGELO, A. C. D. **Micro-produção de energia elétrica**: Solução para o Brasil? *Jornal da Ciência*. Vol.2060. 2002a. Disponível em: <http://www.jornaldaciencia.org.br/Detalhe.jsp?id=3003>

ÂNGELO, A. C. D. **Célula a combustível de Etanol no Brasil**. *Eco21*. p.34-35.2002b. Disponível em: <http://www.eco21.com.br/textos/textos.asp?id=419>

ANTONIASSI, 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. 140 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, São Paulo, 2006.

ASKELAND, D. R, PHULÉ, P. P. **The Science and Engineering of Materials**. 4th edition. Ed. Thomsom Brooks-Cole. p.77. 2003.

BARBIR, F. **Pem Fuel Cells- Theory and Practice**. 2th edition. Elsevier Academic Press. p.89. 2005.

BALL, M.; LUCAS, C. A.; MARKOVIC, N. M.; MURPHY, B. M.; STEADMAN, P.; SCHMIDT, T. J.; STAMENTKOVIC, V.; ROSS, P. N. X Ray scattering studies of irreversibly adsorbed Bismuth on the Pt(111) electrode surface. **American Chem. Soc.** Vol.17. p. 5943-5946. 2001.

BLASINI, D. R.; ROCHEFORT, D.; FACHINI, E.; ALDEN, R. L.; DISALVO, F. J.; CABRERA, C. R.; ABRUÑA, H. D. Surface composition of ordered intermetallic compounds PtBi and PtPb. **Surface Science**. v.600, p.2670-2680. 2006.

CALLISTER, W. D. JR. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Quinta edição. Ed. LCT. p. 2-3. 2002.

CARBÓ, R. et. al. Stability of Bismuth adlayers on Pt(111) electrodes in the presence of adsorbed organic compounds. **J. Electroanal. Chem.** Vol.446.p.79-89.1998.

CASADO-RIVERA, E.; GAL, Z.; ANGELO, A.C.D.; LIND, C.; DISALVO, F.J.; ABRUNA, H.D. Electrocatalytic oxidation of formic acid at an ordered intermetallic PtBi surface. **Chemphyschem**, v.04, p.193-199. 2003.

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

CLAVILIER, J.; SUN, S. G. Electrochemical study of the chemisorbed species formed from Formic acid dissociation at Platinum single crystal electrodes. **J. Electroanal. Chem.** Vol.199. p.471-480.1986.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3th Edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 2001.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Sétima edição. Ed. Campus.p. 357-365 e 565-587. 1988.

GONÇALVES, B. R. L. **Estudo da Eletrooxidação de etileno glicol sobre fases intermetálicas ordenadas Pt-M (M = Mn, Mo, Sb e Sn)**.42f. Monografia (Curso de Química) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, São Paulo.2006.

GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**. Vol. 23. Nº2. 2000.

GRDEN, M. et al. Hydrogen electrosorption in Pd-Pt alloys. **J. Electroanal. Chem.** Vol.532. p.35-42. 2002.

HANER, A. N; ROSS, P. N. **J. Phys. Chem.** Vol.95.p.3740. 1991.

HAYDEN, B.E. et. al. UHV and electrochemical transfer studies on Pt(110) – (1x2): The influence of Bismuth on Hydrogen and Oxygen adsorption and the electro-oxidation of Carbon monoxide. **J. Electroanal. Chem.** Vol.409. p.51-63.1996.

HERRERO, E. M. et. al. Oxidation of Formic acid on Pt (100) electrodes modified by irreversibly adsorbed Tellurium. **J. Electroanal. Chem.** Vol.383.p.145-154.1995.

INNOCENTE, A. F.; ÂNGELO, A. C. D. Electrocatalysis of oxidation of Hydrogen on Platinum Ordered Intermetallic Phases: Kinetics and mechanistic studies. **J. power Sources.** Vol.162. p.151-159. 2006.

INNOCENTE, A. F.; ÂNGELO, A. C. D. Hydrogen oxidation on ordered intermetallic electrodes covered with CO. **J. of Power Sources.** v.175, p.779-783. 2008.

IWASITA, T. Fuel Cells: Spectroscopy studies in the electrocatalysis of Alcohol oxidation. **J. Braz. Chem Soc.** Vol.13.n.4. P.401-409. 2002.

JAKSIC, J. M. et. al. Structural effects on kinetics properties for Hydrogen electrode reactions and CO tolerance along Mo-Pt phase diagram. **Surface Science.** Vol.598. P.156-173.2005.

JAYASHREE, J. S. et. al. Characterization and application of electrodeposited Pt, Pt/Pd and Pd catalyst structures for direct Formic Acid micro Fuel Cells. **Electrochim. Acta.** Vol.50. p. 4674-4682. 2005.

JUSTI, E. W. Seventy years Fuel Cells research. **Brit. J. Appl. Phys.** Vol.14. 1963.

KANINSKI, M. P. M.; NIKOLIC, V. M.; POTKONJAK, T. N.; SIMONOVIC, B. R.; POTKONJAK, N. I. Catalytic activity of Pt based intermetallics for the Hydrogen production –Influence of ionic activator. **Applied Catalysis A: General.** Vol.321.p. 93-99.2007.

KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel Cells and their Applications.** VCH.p. 245-253.1996.

KOZUBSKI, R. et. al. "Order-Order" kinetics in Ni<sub>50.5</sub>Al<sub>49.5</sub> single crystal. **Intermetallics.** Vol.11. p. 897-905.2003.

KRÄMER, U. et. al. Influence of surface treatment on creep behaviour of NiAl single crystal. **Intermetallics.** Vol.6.p.147-155. 1998.

- MACIÁ, M. D. et. al. Formic acid self-poisoning on Bismuth modified Pt (755) and Pt (775) electrodes. **Electrochem. Communications**. Vol.1.p.87-89. 1999.
- MASSALSKI, T.B. **Binary Alloy Phase Diagrams**. ASM International: The Materials Information Society. Vol.03.1990.
- MARKOVIC, N. M.; GASTEIGER, H. A.; ROSS Jr, P. N. Electro-oxidation mechanisms of Methanol and Formic Acid on Pt-Ru alloys surfaces. **Electrochimica Acta**. Vol.40.n.1.p.91-98. 1995.
- MOFFATT, W. G. **Binary Phase Diagrams Handbook**. General Electric Co. 1976.
- MORIMOTO, Y.; YEAGER, E. B. Comparison of Methanol oxidations on Pt, Pt/Ru and Pt/Sn electrodes. **J. Electroanal. Chem**. Vol.444 p. 95-100. 1998.
- MOULDER, J. F. **X Ray Photoelectron Spectroscopy Handbook**. 3th edition. ASM International. 1992.
- MUSTAIN, W. E. et. al. Deposition of Pt<sub>x</sub>Ru<sub>1-x</sub> catalysts of Methanol oxidation in micro direct Methanol Fuel Cells. **Israel J. of Chemistry**. Vol.48. p.251-257. 2008.
- NETO, A. O.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E. R. Oxidação eletroquímica do Metanol sobre partículas de PtRu e PtMo suportadas em Carbono de alta área superficial. **Eclet. Química**. Vol.28. Nº2. 2003.
- NUSSENZVEIG, M. **Curso de Física Básica-Óptica, Relatividade e Física Quântica**. Primeira edição. E.B. Ltda. p.13-115 e 125 a 127.1998.
- PALLASANA, V.; NEUROCK, M.; HANSEN, L. B.; NORSKOV, J. K. J. Chem. Phys. Vol.112. p. 5435-5439. 2000.
- PINTO, L.M. C; ÂNGELO, A.C.D. Caracterização Cristalográfica das Fases Intermetálicas Ordenadas pt-M. **Rev. Bras. De Aplicações de Vácuo**. Vol.26.n.2.p.89-93.2007.
- PINTO, L. M. C. et. al. Preparation and characterization of ordered intermetallic Platinum phases for electrocatalytic applications. **Intermetallics**. Vol.16. p.246-254. 2008.

PINTO, L.M.C. **A teoria do Funcional da Densidade na caracterização de Fases Intermetálicas Ordenadas**. 2009. 102.f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais)- Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, São Paulo, 2009.

PROFETI, L. P. R.; PROFETI, D.; OLIVI, P. Atividade eletrocatalítica de eletrodos compostos por Pt, RuO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> para a eletro-oxidação de Formaldeído e Ácido Fórmico. **Eclética Química**. Vol.30.Nº1.p.75-83.2005.

REIS, L. B. **Geração de energia Elétrica: Tecnologia, inserção ambiental, planejamento, operação e análise de viabilidade**. 3. Ed.Manole.2003.

SANDSTEDTE, G. et. al. **Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, technology and applications**. History of low temperature fuel cells. Ed. John Wiley & Sons, Ltd. Vol.1. p. 194-201. 2003.

SAUTHOFF, G. **Intermetallics**. Ed. VCH. 1995.

SCACHETTI, T. P. **Estudo da eletrocatalise da reação de oxidação de etanol sobre fases intermetálicas ordenadas PtM (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn)**. 2007. 100 f. Dissertação de Mestrado. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, São Paulo, 2007.

SHRIVER, D. F, ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. Bookman. 3ª ed. p. 63-64. 2003.

SMITH, S. P. E.; ABRUÑA, H. D. Structural effects on the oxidation of HCOOH by Bismuth modified Pt(111) electrodes with (110) monatomic steps. **J. Electroanal. Chem.** Vol.467. p.43-49. 1999.

SPINACÉ, E. V. et. al. Métodos de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em Carbono de alta área superficial, como eletrocatalisadores em células a combustível com membrana trocadora de prótons. **Química Nova**. Vol.27. Nº4. p.648-654. 2004.

STOLOFF, N. S.; SIKKA, V. K **Physical Metallurgy and processing of Intermetallic Compounds**. Ed. Chapman & Hall. Vol.1.p.29-41.1994.

TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de Hidrogênio e de redução de Oxigênio. **Química Nova**. Vol.28. Nº4. 664-669. 2005.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e aplicações**. Edusp. 2<sup>a</sup> ed. 2005.

TOKARZ, W. et. al. Electro-oxidation of Methanol on Pt-Rh alloys. **Electrochim. Acta**. Vol.52. p.5565-5573. 2007.

VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals technology and applications**. John Wiley & Sons Ltd, v.01, p.145-210. 2005.

VOLPE, D. et. al. Surface treatment effects on the electrocatalytic activity and characterization of intermetallic phases. **J. Electrochem. Soc.** Vol.151. Nº7. p.971-977. 2004.

WANG, K; GASTEIGER, H. A. MARKOVIC, N; ROSS Jr, P. N. **Electrochim. Acta**. Vol.41. p.2587. 1995.

WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**. Vol.23. Nº.04, p.538-540. 2000.

WENDT, H. et. al. Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature Fuel Cells: Fundamentals, state of the art, research and development. **Química Nova**. Vol.28. Nº6. p.1066-1075. 2005.

XIA, X. H.; IWASITA, T.; GE, F.; VIELSTICH, W. Structural effects and reactivity in Methanol oxidation on polycrystalline and single crystal Platinum. **Electrochimica Acta**. Vol.41. n.5. p.711-718. 1996.

ZHANG, J.; VUKMIROVIC, M. B.; XU, Y.; MAVRIKAKIS, M.; ADZIC, R. R.; Angew. Chem. **Internacional Ed. In English**. Vol. 44. P. 2132-2135. 2005.

# Capítulo 8

## 8 APÊNDICE

### 8.1 APÊNDICE A

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = G(s) - G(l)$$

$$\Delta G = [H(s) - TS(s)] - [H(l) - TS(l)]$$

$$\Delta G = H(s) - H(l) - TS(s) + TS(l)$$

$$\Delta G = H(s) - H(l) + T[S(l) - S(s)]$$

Para  $\Delta G = 0$ , tem-se:

$$T = \frac{[H(l) - H(s)]}{[S(l) - S(s)]} \quad (2)$$