

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “Julio de Mesquita Filho”**

**Faculdade de Ciências**

**LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA**

**Talita Cristiane Maganha**

**ESTUDO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE METANOL SOBRE FASES  
INTERMETÁLICAS DE AuIn, AuSn E AuSb<sub>2</sub> EM MEIO ALCALINO**

**Bauru - SP**

**2009**

**Talita Cristiane Maganha**

**ESTUDO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE METANOL SOBRE FASES  
INTERMETÁLICAS DE AuIn, AuSn E AuSb<sub>2</sub> EM MEIO ALCALINO**

Monografia apresentada a  
Universidade Estadual Paulista “Júlio de  
Mesquita Filho” para conclusão do Curso de  
Licenciatura Plena em Química, sob a  
orientação do Prof. Dr. Antonio Carlos Dias  
Ângelo.

**Bauru**

**2009**

*Dedico este trabalho, aos meus queridos pais, Antoninho e Nilva, pelo amor e confiança que depositaram em mim desde o início, principalmente por serem exemplos de vida pra mim, e dos quais tenho muito orgulho.*

*Ao meu irmão, Éderson, pelo apoio e ajuda em tudo que preciso, e principalmente seu companheirismo.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por minha vida e pelas pessoas maravilhosas que coloca em meu caminho.

Ao professor Antonio Carlos Dias Ângelo pela confiança, orientação, apoio e colaboração durante o desenvolvimento deste trabalho e mais ainda, a nossa amizade consolidada durante esse tempo.

Aos amigos do Grupo de Eletrocatalise e Reações Superficiais, Neide, Leandro, Letícia, Tatiane, Bruna, Marcelo, Elenice, Vinícius e Thais; e a Beatriz, por todos os trabalhos e discussões realizados juntos e grandes momentos compartilhados.

Aos companheiros do curso de Licenciatura, em especial Fernanda, Maurício, Neide e Ricardo, pelos

Ao Instituto de Química de São Carlos (USP, São Carlos – SP), pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura com Análise por Espectrometria de Difração de Elétrons por Energia Dispersiva (MEV-EDX).

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização deste trabalho.

Bauru, 03 de Dezembro de 2009.

MAGANHA, T. C. **Estudo da reação de oxidação de metanol sobre fases intermetálicas ordenadas de AuIn, AuSn e AuSb<sub>2</sub> em meio alcalino.** 2009. 54f. Monografia (Faculdade de Ciências - Departamento de Química – Curso de Licenciatura Plena em Química). UNESP, Bauru, 2009.

## RESUMO

O presente trabalho avalia materiais que podem ser usados como eletrocatalisadores em células a combustível. A célula a combustível alcalina embora menos estudada, apresenta algumas vantagens em comparação à configuração ácida. Os materiais estudados foram o Au policristalino e os intermetálicos AuIn, AuSn e AuSb<sub>2</sub>, cujas propriedades eletrocatalíticas foram avaliadas através das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, utilizando solução de Hidróxido de Sódio 0,15M e Metanol 0,15M. Os resultados obtidos atestam para uma maior eficiência do intermetálico AuIn como eletrocatalisador para a reação de oxidação do metanol em meio alcalino, pois apresentou elevados valores de corrente e *onset-potential* menos positivo comparado ao Au policristalino. O intermetálico AuSn apresentou atividade, mas em concentração maior de metanol. Com exceção do AuSb<sub>2</sub> apresentou-se instável em meio alcalino, os intermetálicos AuIn e AuSn assumem papel promissor como materiais anódicos para a oxidação de metanol em meio alcalino.

**Palavras-chave:** intermetálicos, eletrocatalise, ouro, metanol, oxidação, célula a combustível alcalina.

**ABSTRACT**

The present work assessment materials can be used as fuel cells electrocatalysts. The alkaline fuel cell though was less studied, has some advantages compared to the acid configuration. The materials assesment were Au polycrystalline and intermetallics ordered phases of AuIn, AuSn and AuSb<sub>2</sub>. Your electrocatalytic properties were studied across cyclic voltametry and chronoamperometry techniques in Sodium Hydroxide 0,15M and Metanol 0,15M solution. The results obtained show a more efficiency to intermetallic AuIn as electrocatalyst for the oxidation reaction of methanol in alkaline medium, it showed high levels of current density and on set potential less positive compared to Au polycrystalline. The intermetallic AuSn showed activity just higher concentrations of methanol. Except AuSb<sub>2</sub>, who represented himself unstable in alkaline media, the intermetallics AuIn and AuSn present a promising future as anode materials for the oxidation in alkaline medium.

**Keywords:** Intermetallic, electrocatalysis, gold, methanol, oxidation, alkaline fuel cell.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Fontes de energia no cenário atual brasileiro.....	<b>2</b>
<b>Figura 2</b> – Célula a combustível do tipo PEM, utilizando hidrogênio como combustível.....	<b>4</b>
<b>Figura 3</b> – (A) Forno de Arco Voltaico; (B) Forno Resistivo.....	<b>16</b>
<b>Figura 4</b> – (A) Representação da montagem do eletrodo no teflon; (B) Eletrodo de trabalho usado na configuração de menisco.....	<b>17</b>
<b>Figura 5</b> – Célula eletroquímica, (A) entrada de gás, (B) Contra-eletrodo, (C) Eletrodo de Trabalho e (D) Eletrodo de Referência.....	<b>21</b>
<b>Figura 6</b> – Difratomogramas dos materiais intermetálicos AuIn, AuSn e AuSb <sub>2</sub> , obtidos pelo método do pó (Cu, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).....	<b>24</b>
<b>Figura 7</b> – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura dos intermetálicos AuIn, AuSn e AuSb <sub>2</sub> , com aumento de 5.000 vezes.....	<b>28</b>
<b>Figura 8</b> – Voltamogramas cíclicos do Au policristalino e dos intermetálicos AuIn, AuSn e AuSb <sub>2</sub> em solução de NaOH 0,15 mol L <sup>-1</sup> , 20 ciclos, $v = 50\text{mV s}^{-1}$ .....	<b>30</b>
<b>Figura 9</b> – Voltamogramas cíclicos do Au policristalino e dos intermetálicos AuIn e AuSn em solução de CH <sub>2</sub> OH 0,15 mol L <sup>-1</sup> + NaOH 0,15 mol L <sup>-1</sup> , 20 ciclos, $v = 20\text{mV s}^{-1}$ .....	<b>33</b>
<b>Figura 10</b> – Voltamogramas cíclicos do Au policristalino e dos intermetálicos AuIn e AuSn em solução de CH <sub>2</sub> OH (0,15; 0,5 e 1,0) mol L <sup>-1</sup> + NaOH 0,15 mol L <sup>-1</sup> , 20 ciclos, $v = 20\text{mV s}^{-1}$ .....	<b>36</b>
<b>Figura 11</b> – (A) Cronoamperograma; (B) Comparação entre a varredura anódica da voltametria cíclica (-) e a densidade de corrente obtida nos cronoamperogramas (▪), para o intermetálico AuIn em solução de CH <sub>2</sub> OH 0,15 mol L <sup>-1</sup> + NaOH 0,15 mol L <sup>-1</sup> , $v = 20\text{mV s}^{-1}$ .....	<b>38</b>
<b>Figura 12</b> – (A) Cronoamperograma; (B) Comparação entre a varredura anódica da voltametria cíclica (-) e a densidade de corrente obtida nos cronoamperogramas (▪), para o intermetálico AuSn em solução de CH <sub>2</sub> OH 0,5 mol L <sup>-1</sup> + NaOH 0,15 mol L <sup>-1</sup> , $v = 20\text{mV s}^{-1}$ .....	<b>40</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I</b> – Sistemas geradores de energia elétrica.....	<b>3</b>
<b>Tabela II</b> – Parâmetros cristalográficos.....	<b>25</b>
<b>Tabela III</b> – Orientação preferencial dos cristais.....	<b>26</b>
<b>Tabela IV</b> – Distâncias interatômicas nos materiais.....	<b>26</b>
<b>Tabela V</b> - Composição atômica obtida a partir da análise de EDX dos materiais.....	<b>29</b>
<b>Tabela VI</b> – Parâmetros eletroquímicos da oxidação do metanol obtidos por voltametria cíclica (varredura anódica), após 20 ciclos, sobre as superfícies de Au, AuIn e AuSn em solução de $\text{CH}_2\text{OH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NaOH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .....	<b>34</b>
<b>Tabela VII</b> – Parâmetros eletroquímicos da oxidação do metanol obtidos por voltametria cíclica e cronoamperometria, sobre a superfície de AuIn em solução de $\text{CH}_2\text{OH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NaOH}$ $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .....	<b>39</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

AFC – Célula a Combustível Alcalina, do inglês *Alkaline Fuel Cell*

DMFC – Célula a Combustível Direta de Metanol, do inglês *Direct Methanol Fuel Cell*

DRX – Difração de Raios-X

EDX – Energia Dispersiva de Fluorescência de Raios-X

ERH – Eletrodo Reversível de Hidrogênio

PEMFC – Célula a Combustível de Membrana Polimérica Condutora de Prótons

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

OP – *Onset Potential*

$Q_0$  – Carga da monocamada de óxido de Au

$Q_{oxCO}$  – Carga de oxidação do CO

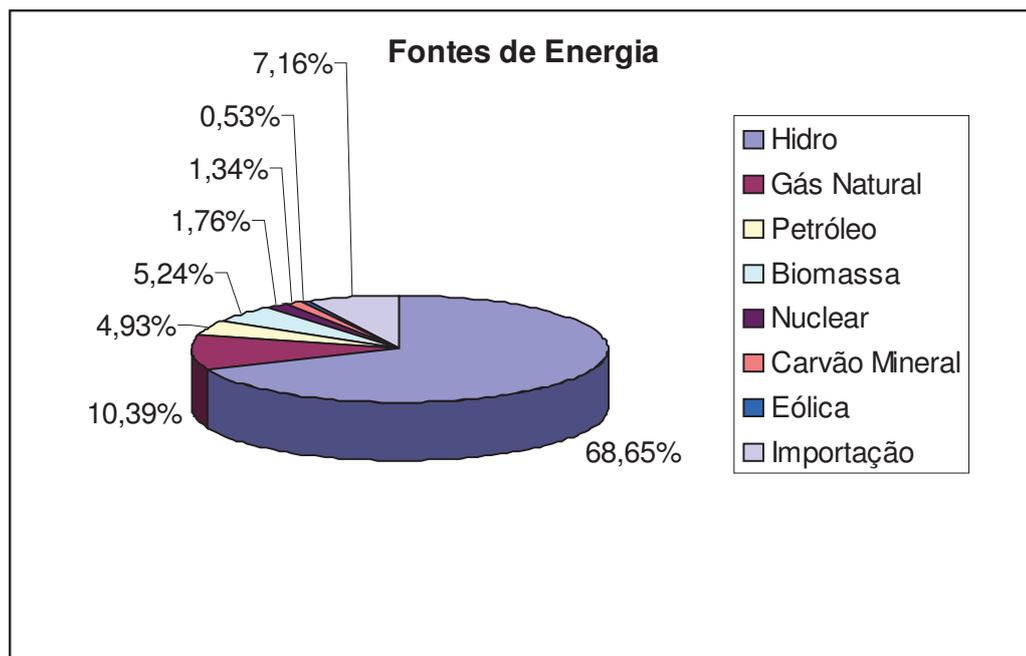
## SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1 – METANOL.....</b>	<b>7</b>
<b>2.2 – FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS.....</b>	<b>11</b>
<b>3 – OBJETIVO .....</b>	<b>14</b>
<b>4 – METODOLOGIA .....</b>	<b>15</b>
<b>4.1- OBTENÇÃO DAS FASES INTERMETÁLICAS ESTÁVEIS AuIn, AuSn E AuSb<sub>2</sub>: .....</b>	<b>15</b>
<b>4.2- CARACTERIZAÇÃO FÍSICA: .....</b>	<b>17</b>
4.2.1- Preparação das amostras .....	17
4.2.2 - Difração de Raio-X.....	18
4.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	19
<b>4.3 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA: .....</b>	<b>20</b>
4.3.1- Voltametria Cíclica .....	20
4.3.2 – Cronoamperometria .....	21
4.3.4 - Determinação da área eletroativa dos materiais eletródicos.....	23
<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>24</b>
<b>5.1 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....</b>	<b>24</b>
5.1.1 – Difração de Raio-X.....	24
5.1.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	28
<b>5.2 – CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....</b>	<b>31</b>
5.2.1 – Voltametria Cíclica .....	31
5.2.2 – Efeito da Concentração de Metanol.....	37
5.2.3 – Cronoamperometria .....	39
<b>6 – CONCLUSÕES .....</b>	<b>44</b>
<b>7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>45</b>

## 1 – INTRODUÇÃO

Um dos fatores que propiciam o desenvolvimento social e econômico de determinada região, sem dúvida, é a disponibilidade de energia elétrica na mesma. Tomemos como exemplo nosso país; o Brasil possui uma grande área territorial, mais de 8,5 milhões de quilômetros quadrados, e ao longo dessa área encontramos diferentes realidades: lugares extremamente desenvolvidos (regiões Sul, Sudeste e regiões próximas a grandes centros urbanos) e lugares com mínimo ou nenhum desenvolvimento (região Norte, interior do Nordeste). Como então, proporcionar esse desenvolvimento, econômico e social, sem a mínima infra-estrutura para instalação de indústrias para geração de empregos, hospitais, escolas, transporte à população? Pode-se observar que nas regiões onde o desenvolvimento é menor, a disponibilidade de energia elétrica é precária ou inexistente. Esse problema ocorre devido ao sistema de produção e distribuição dessa energia. Atualmente, cerca de 68,65% da energia elétrica produzida provem de usinas hidrelétricas (Aneel, 2009), as quais agregam algumas problemáticas para seu funcionamento: grande perda de energia ao longo de sua distribuição; necessidade de um potencial hidrográfico para sua instalação e conseqüente impacto ambiental gerado; a falta de chuvas em determinada época do ano leva à uma diminuição do nível dos reservatórios (Ângelo, 2002a). Combustíveis fósseis, carvão mineral e gás natural também são utilizados como fontes de energia e juntos ficam em segundo lugar no quadro de produção energética brasileira. No entanto, sua ampla utilização acarreta duas preocupações: impacto ambiental gerado em sua combustão e podem esgotar-se por se originarem de fontes não-renováveis.

Fontes de energia como biomassa, nuclear, eólica também são utilizadas, mas em menor escala, como representado na Figura 1.



**Figura 1** – Fontes de energia no cenário atual brasileiro (Aneel, 2009).

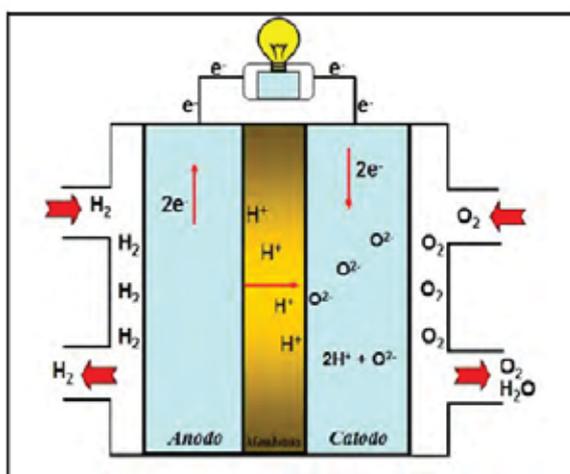
Com o observado aumento na demanda de energia elétrica e a necessidade de uma distribuição mais homogênea da mesma pelo território brasileiro, alternativas eficientes e não poluentes de geração dessa energia devem ser buscadas. Na tabela I, estão demonstrados alguns sistemas alternativos para geração de energia elétrica, suas vantagens e desvantagens.

**Tabela I – Sistemas geradores de energia elétrica (WALD, 2009).**

<b>Sistema</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Energia solar térmica	- mais adequada para armazenamento de renováveis.	- exige solo plano; - localização longe das linhas de transmissão; - perturba ambientes de desertos intocados; - exige água para refrigeração (difícil de ser encontrar nas áreas de maior insolação).
Energia eólica	- grande potencial de produção de energia; - não precisa de água para resfriamento.	- relação carga/produção baixa; - interferência nos radares de vigilância aérea; - melhores locais ficam longe dos centros urbanos.
Energia oceânica	- necessidade de linhas de transmissão, em geral, curtas.	- custo elevado (construção de estruturas duráveis em locais de arrebentação forte).
Energia geotérmica	- suprimento confiável para ser utilizada como carga de base.	- o vapor de águas subterrâneas pode conter substâncias nocivas, acarretando danos ao trocador de calor e poluir o ar, se liberadas no ambiente; - nem sempre a melhor localização está próxima de linhas de transmissão existentes.
Energia solar fotovoltaica	- pode ser usada em áreas urbanas eletricamente congestionadas; - o pico de produção ajusta-se ao pico de demanda; Não necessita de água para refrigeração	- a produção é muito pequena; Está fora do alcance dos recursos do consumidor médio.
Energia nuclear	- operação barata; - não há emissão de gases do efeito estufa.	- construção cara; - rejeitos radioativos.
Energia termelétrica	- energia mais barata.	- alta emissão de gases do efeito estufa.

Embora existam vários sistemas alternativos, como os apresentados acima, nenhuma tecnologia fornece uma solução única, mas um bom planejamento e combinação podem criar um sistema de abastecimento confiável.

Outro dispositivo eficiente e não poluente capaz de ser empregado para micro produção de energia elétrica são as chamadas células a combustíveis. Trata-se de sistemas eletroquímicos capazes de produzir energia elétrica a partir da energia gerada na reação de oxidação de um combustível (hidrogênio ou combustíveis orgânicos) e o comburente (oxigênio, proveniente do ar) (Figura 2).



**Figura 2** – Célula a combustível do tipo PEM (Membrana polimérica condutora de prótons), utilizando hidrogênio como combustível.

As células a combustível apresentam algumas vantagens, tais como: a) libera para atmosfera baixos níveis de poluentes, chegando a níveis zero quando o hidrogênio é utilizado como combustível; b) possibilidade de uso de diversos combustíveis orgânicos, como metanol e etanol; c) não são limitados termicamente como outros geradores, apresentando alta eficiência (a energia térmica co-produzida pode ser envolvida na própria reação aumentando a eficiência nominal); d) são sistemas compactos e portáteis, permitindo o emprego para geração de energia elétrica

de uma série de sistemas, como Laptops, veículos, aeronaves, escolas, hospitais, etc. (ANGELO, 2002b). As células a combustíveis são classificadas em relação ao eletrólito empregado, este podendo ser ácido ou alcalino. Vários são os trabalhos científicos desenvolvidos com sucesso em torno das células a combustíveis em meio ácido (WANG et al., 2001; CASADO-RIVERA et. al., 2004; TICIANELLI, 2005; INNOCENTE e ÂNGELO, 2006; SCACHETTI, 2007). Por outro lado, menos estudadas, as células a combustível alcalinas (AFC's) foram as primeiras configurações da modalidade, valendo ressaltar que, uma das mais antigas utilizações aconteceu no Projeto Apolo, na década de 60. Apesar das AFC's serem menos estudadas, a utilização de um eletrólito alcalino possui algumas vantagens quando comparada à utilização de um eletrólito ácido, tais como: possibilidade da obtenção de uma quantidade bem maior de materiais que poderiam ser usados como eletrocatalisadores (mais estáveis e com menor custo); menor sobrepotencial catódico (redução de  $O_2$ ), gerando uma maior eficiência prática do dispositivo gerador de energia elétrica; não é necessária a utilização de membranas separadoras de alto custo e baixa eficiência (o eletrólito é utilizado em fluxo), embora hoje já existam estudos no desenvolvimento de uma membrana para que as AFC's possam ser utilizadas em sistemas móveis e não só em estacionários; menor susceptibilidade de bloqueio da superfície eletródica por contaminantes usualmente presentes ou produzidos na reação eletródica (CO, principalmente) (LARMINIE e DICKIS, 2003)

Os trabalhos referentes ao estudo e desenvolvimento de materiais eletrocatalisadores para serem usados em AFC's são poucos até o momento, comparado aos relacionados com meio ácido, sugerindo um campo interessante para direcionar novas pesquisas (SPENDELOW e WIECKOWSKI, 2007).

Diante disso, é válido o enfoque da pesquisa científica no desenvolvimento e aprimoramento para os dispositivos já existentes de células a combustíveis, bem como obtenção de novos materiais eletrocatalisadores para as mesmas, uma vez que esse tipo de sistema gerador de energia elétrica, além da eficiência, são classificados como os chamados “ecologicamente corretos”, pois a consequente degradação do meio ambiente é infinitamente menor, por utilizar hidrogênio e biocombustíveis (fontes renováveis), quando comparadas a sistemas baseados na utilização de combustíveis fósseis (fontes não renováveis).

O presente trabalho vem inserido juntamente a esse contexto, voltado a uma diminuição de valor agregado e eficiência do sistema gerador de energia limpa através do desenvolvimento de novos materiais e da avaliação de seu desempenho eletroquímico, podendo ser aplicados como eletrocatalisadores em células a combustíveis.

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 – Metanol

O metanol é a molécula orgânica mais simples da classe dos alcoóis. Pode ser produzido a partir do metano (gás natural) proveniente da decomposição de biomassa, de origem vegetal ou até lixo orgânico produzido pela população e concentrado nos aterros sanitários. É popularmente conhecido como o combustível utilizado em carros de Formula Indy, mas também tem seu uso direcionado para as células a combustível.

Linardi (LINARDI, 2000) faz uma comparação entre o uso do Hidrogênio e do metanol como combustível em sistemas de eletrotração (Sistemas que utilizam energia elétrica para movimentação de um sistema mecânico), em substituição aos motores de combustão interna. O problema do hidrogênio é seu armazenamento, sendo necessários cilindros de alta pressão e sempre a exigência de severas medidas de segurança. Além disso, atualmente não existe capacidade de produção e rede de distribuição suficiente para a demanda de uma grande frota deste tipo de veículo. Sendo assim, o metanol torna-se mais adequado como armazenador de energia. Nesse sentido, uma das modalidades de células a combustível é chamada DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), que converte diretamente o metanol eletroquimicamente, gerando energia. No entanto, isso ocorre em experimentos de curta duração com densidades de corrente e de potência significativas altas, pois com o tempo ocorre o envenenamento do catalisador, ou seja, a superfície ativa do mesmo é ocupada por CO, provocando uma queda em seu desempenho.

Borkowska e colaboradores (BORKOWSKA; TYMOSIAK-ZIELINSKA; SHUL, 2004) investigaram o processo de eletro-oxidação do metanol sobre a superfície de Au policristalino, Au(111) e Au(210) em meio ácido e alcalino. Os resultados apontaram um melhor desempenho em meio alcalino, apresentando valores de correntes mais elevadas. Nesse processo existe na superfície constituída por átomos de ouro, ânions  $\text{OH}^-$  adsorvidos. A estrutura da superfície do eletrodo de ouro também influencia o processo de eletro-oxidação, uma vez que, está ligada à adsorção dos ânions  $\text{OH}^-$  e óxidos de ouro na superfície da monocamada.

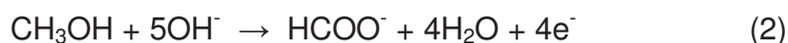
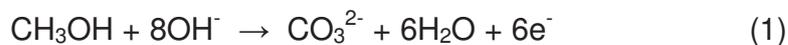
Em outro trabalho, Borkowska e colaboradores (BORKOWSKA; TYMOSIAK-ZIELINSKA; NOWAKOWSKI, 2004) avaliaram o processo de oxidação do metanol, mas sobre a superfície de ouro ativada quimicamente pela formação e decomposição de amálgama de ouro. Nesse eletrodo, o início da oxidação do metanol ocorreu em potenciais menos positivos comparado ao Au policristalino e de orientação individual (111, 210), inclusive com maior corrente de oxidação. A corrente de oxidação nos eletrodos de Au ativados é semelhante a observada na Pt pura, contudo, diminui com o tempo.

Heli e colaboradores (HELI et al., 2004) estudaram a oxidação de metanol sobre a superfície de Cu policristalino em meio alcalino. Esta inicia-se ao redor de 550mV (Ag/AgCl), ocorrendo uma transferência direta de elétrons por um mecanismo catalisado por espécies  $\text{Cu}^{3+}$  formadas na mesma região de potencial.

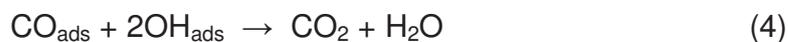
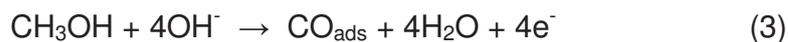
Assiongbon e Roy (ASSIONGBON e ROY, 2005) estudaram a adsorção característica de intermediários da reação de oxidação de metanol em meio alcalino sobre eletrodo de ouro (filme). Os resultados não mostraram grandes efeitos de envenenamento dos sítios por CO quimissorvido. Os autores sugerem que os íons  $\text{OH}^-$

quimissorvidos sobre o Au atuam como agentes estabilizantes para as espécies de metanol eletroativas na superfície.

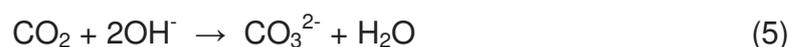
Spendelow e Wieckowski (SPENDELOW e WIECKOWSKI, 2007) apresentaram uma revisão crítica sobre estudos em eletrocatalise de redução de oxigênio e oxidação de álcoois simples (metanol e etanol) em meio alcalino. Foi reportada uma atividade eletrocatalítica na reação de oxidação do metanol sobre Pt e Pt/Ru em meio alcalino que em meio ácido. Esse aumento da eficiência em meio alcalino deve-se dentre outros fatores a alta cobertura de espécies  $\text{OH}^-$  adsorvidas em uma região de baixo potencial. Como produtos da reação de oxidação do metanol em meio alcalino, tem sido detectados carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e formiatos ( $\text{HCOO}^-$ ), representados pelas reações 1 e 2.



Ambos os produtos das reações 1 e 2, são provenientes de alguns intermediários adsorvidos. A reação 1, por exemplo, é proveniente do processo de adsorção (3) e consequente dessorção (4) do intermediário CO.



Do CO<sub>2</sub> formado pela oxidação do CO, parte é liberado da solução (CO<sub>2</sub> gasoso) e parte fica dissolvida na solução eletrolítica. Este é convertido rapidamente a CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (5).



De um modo geral, o interesse principal no estudo do metanol como combustível em células a combustíveis, não está no fato de torná-lo amplamente utilizado, visto que possui algumas implicações, como a invisibilidade de sua chama, caso inflame, e sua elevada toxicidade. No entanto, a simplicidade de sua molécula pode trazer contribuições significativas em relação aos mecanismos de reação existentes frente à sua oxidação sobre a superfície do eletrocatalisador utilizado, tornando-se possível o desenvolvimento de uma base teórica. Isto possibilitaria um melhor entendimento no estudo das reações de outros combustíveis constituídos por moléculas maiores, o etanol, por exemplo.

## 2.2 – Fases Intermetálicas Ordenadas

Um dos principais problemas relacionados ao uso de combustíveis orgânicos em uma célula a combustível é o envenenamento da superfície do catalisador provocado por intermediários da reação de oxidação do combustível, principalmente o monóxido de carbono (CO), ou seja, os sítios ativos da superfície do catalisador são bloqueados por essas espécies adsorvidas fortemente, causando a queda na eficiência da célula.

Trabalhos já foram publicados e estudos vêm sendo desenvolvidos obtendo-se sucesso na utilização de materiais intermetálicos ordenados, uma vez que proporcionam a alteração da disposição estrutural dos sítios superficiais de adsorção e também da densidade eletrônica no material usado como eletrocatalisador, pela introdução de outros metais de transição no metal base. Essa modificação da superfície do material pode diminuir o efeito bloqueador da superfície provocado pelos intermediários das reações de oxidação.

Segundo Pinto (PINTO e ÂNGELO, 2007; PINTO et al., 2008), as fases intermetálicas possuem uma estrutura cristalográfica constante por todo material, sendo assim apresentam uma grande estabilidade e reprodutibilidade de suas propriedades, apresentando características próprias, diferindo dos metais puros envolvidos. Essa homogeneidade e as posições específicas de cada átomo, dentro do retículo cristalino desses materiais são características que propiciam um estudo mais eficiente de suas propriedades eletrocatalíticas frente à oxidação de um combustível em uma célula.

Casado-Rivera e colaboradores (CASADO-RIVERA et al., 2004) avaliaram a eletroatividade de materiais intermetálicos ordenados de Pt-M (M=Bi, Pb, In, Sn, Sb)

frente a oxidação de ácido fórmico, metanol, etanol, ácido acético e etilenoglicol em meio ácido. Os resultados foram positivos para a maioria dos materiais, pois apresentaram excelente atividade eletrocatalítica (densidade de corrente e potencial de início de oxidação) quando comparados a Pt policristalina.

Zhang e Xia (ZHANG e XIA, 2006) apresentaram estudos referente a oxidação de metanol sobre o intermetálico ordenado PtSb. Os resultados atestaram para valores de *onset potential* menos positivos e densidade de corrente mais alta comparada à Pt pura. Esse melhor desempenho foi atribuído aos efeitos eletrônicos e geométricos, estes influenciam diretamente na atividade eletrocatalítica do material frente a oxidação do combustível.

Inocente e Ângelo (INOCENTE e ANGELO, 2008) avaliaram a atividade eletrocatalítica da Pt policristalina e compostos intermetálicos ordenados de PtSn e PtSb, recobertos superficialmente por CO, em meio ácido. Os resultados apontaram maiores densidades de corrente dos intermetálicos comparado à Pt, sugerindo que nos intermetálicos há um menor grau de recobrimento da superfície pelo CO, ou seja, uma fraca interação das moléculas de CO com a superfície dos intermetálicos devido a densidade eletrônica dos sítios superficiais.

Embora haja a possibilidade da obtenção de uma gama muito maior de materiais a serem usados na oxidação de combustíveis em meio alcalino, poucos são os estudos encontrados na literatura, menor ainda com intermetálicos quando comparado aos desenvolvidos em meio ácido.

Certo sucesso vem sendo obtido nos estudos utilizando metais nobres tais como: Au, Pd e Pt como eletrocatalisadores em células a combustível. Segundo Avramov-Ivi (AVRAMOV-IVI et al., 1997) o material eletrocatalisador de ouro com

orientação Au(110) e Au(111) favorece a reação catalítica na eletro-oxidação de metanol na região de formação de óxido quando comparada ao Au policristalino. A influência da estrutura geométrica do material em sua atividade eletrocatalítica também é demonstrada em outros trabalhos (BORKOWSKA; TYMOSIAK-ZIELINSKA; SHUL, 2004; BORKOWSKA; TYMOSIAK-ZIELINSKA; NOWAKOWSKI, 2004). Sendo assim, a orientação cristalográfica do material anódico é relevante para a eficiência do processo de oxidação do combustível.

Nesse contexto e com base nos estudos já existentes na área em relação a:

1º) Desempenho satisfatório dos intermetálicos na oxidação de combustíveis em meio ácido, têm-se a possibilidade de avaliar o desempenho desses materiais em meio alcalino, para possível uso nas AFC's;

2º) Com vistas à redução de custo, obtenção de novos materiais anódicos, a partir Au ou Pd, metais nobres, porém de menor valor comercial comparado à Pt, bem como a introdução de metais de transição já avaliados para composição dos intermetálicos de Pt (Pt-M) em meio ácido, pelo Grupo de Eletrocatalise e Reações Superficiais<sup>1</sup>.

O presente trabalho apresenta uma avaliação da atividade eletrocatalítica dos intermetálicos AuIn, AuSn e AuSb<sub>2</sub> em meio alcalino. Estes, primeiramente foram caracterizados através das técnicas de difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura, em seguida, avaliados como materiais anódicos na oxidação direta do metanol à CO<sub>2</sub>, em meio alcalino.

---

<sup>1</sup> Grupo de Eletrocatalise e Reações Superficiais da Faculdade de Ciências – UNESP/ Bauru, pioneiro no Brasil no estudo científico dos intermetálicos de Pt para aplicações em eletrocatalise. Desenvolve atualmente uma nova frente de pesquisas voltada a obtenção de materiais eletrocatalisadores para reações de combustíveis em meio alcalino, da qual faz parte este trabalho.

### **3 – OBJETIVO**

O presente trabalho teve como objetivo estudar e avaliar a atividade eletrocatalítica das fases intermetálicas ordenadas de AuIn, AuSn e AuSb<sub>2</sub> frente à oxidação de metanol, em meio alcalino.

## 4 – METODOLOGIA

### 4.1- Obtenção das Fases Intermetálicas Estáveis AuIn, AuSn e AuSb<sub>2</sub>:

As fases intermetálicas estáveis AuIn, AuSn e AuSb<sub>2</sub> foram obtidas através dos metais de alta pureza, misturados em proporções atômicas apropriadas à sua estabilidade, preferencialmente na proporção de 1:1, previstas nos respectivos diagramas das fases estáveis (MASSALSKI, 1990). Os metais utilizados, Ouro (Au, 99,9999%, Mahary), Antimônio (Sb, 99,9999%, Aldrich), Índio (In, 99,9%, Alfa Aesar) e o Estanho (Sn, 99,8%, Alfa Aesar), foram pesados em uma balança Scientech SA 120 e fundidos em forno a arco voltaico (Figura 3A) equipado com eletrodo não consumível de tungstênio, atmosfera inerte controlada por vácuo e injeção de argônio de alta pureza (Ar, Aga 4.0), e em cadinho de cobre refrigerado por fluxo de água. Para a fusão dos elementos metálicos, os mesmos foram colocados no cadinho de cobre. No equipamento utilizado, a abertura do arco é realizada por contato físico e rápido das pontas dos eletrodos (cátodo e ânodo) regulando a intensidade do feixe por um pedal, o qual é ligado a uma fonte elétrica. O plasma produzido pela abertura do arco foi deslocado para cima do material. A homogeneização foi realizada pelo deslocamento do metal líquido, várias vezes, no comprimento do cadinho, até se atingir um grau de homogeneidade razoável da amostra. O deslocamento foi ajudado pela movimentação (rotação) do forno para ambos os sentidos da posição horizontal. O cadinho de Cu que serve como ânodo é refrigerado com água. Os materiais foram submetidos a tratamento térmico em forno resistivo (Figura 3B) por 24h, sob atmosfera de Argônio, na

temperatura de estabilização da fase desejada, obtida dos respectivos diagramas de fases, seguida de resfriamento brusco em água (processo este, chamado de têmpera), para a manutenção da fase estabilizada durante o tratamento. Após resfriamento, os materiais obtidos foram usados como corpos de provas para o processo de caracterização e preparação de eletrodos para os ensaios eletroquímicos.

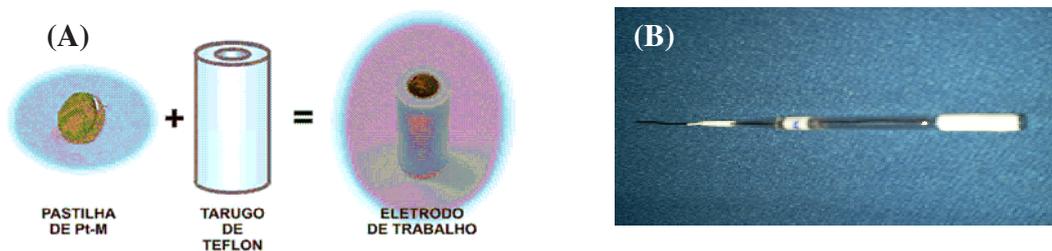


**Figura 3** – (A) Forno de Arco Voltaico; (B) Forno Resistivo.

## 4.2- Caracterização Física:

### 4.2.1- Preparação das amostras

As amostras foram usinadas em formato de disco com diâmetro de aproximadamente 6mm. Foi realizado um tratamento na face lisa da amostra com lixa de granulometria aproximadamente 180 e diminuindo a granulometria até a etapa final, onde a face foi polida com alumina de grão 0,3 $\mu$ m deixando a face o mais lisa possível (aspecto especular) para a análise. A pastilha de AuIn foi embutida em um tubo de teflon (Figura 4A), as demais aderidas a um tubo de vidro com fio de cobre em seu interior para possibilitar o contato elétrico (Figura 4B), está foi utilizada nas análises em configuração de menisco.



**Figura 4** – (A) Representação da montagem do eletrodo no teflon; (B) Eletrodo de trabalho usado na configuração de menisco.

#### 4.2.2 - Difração de Raios-X

Essa técnica responde à cristalinidade da substância permitindo identificação de materiais quanto as suas características cristalinas, possibilitando a determinação dos parâmetros cristalográficos dos materiais de interesse, bem como a direção preferencial de crescimento do cristal. A difração de Raios-X pode ser realizada por dois métodos, o método de pó e o de laminas finas (CULLITY e STOCK, 2001).

Após preparadas as amostras, estas foram fixadas ao porta-amostra e levadas ao equipamento de difração de Raios-X (RIGAKU, RINT 2000, X-Ray Diffractometer), pelo método do pó, foram feitas varreduras, entre os ângulos de incidência ( $2\theta$ ) 20 a 80°, de cada amostra. Foi realizado o tratamento dos gráficos obtidos para eliminar o ruído de fundo de escala e colocar a base dos picos todas no patamar zero. Os picos obtidos foram demarcados e comparados com os resultados encontrados na literatura (Powder Diffraction Files, PDFWin 2.4) para confirmar a natureza do material pretendido, construção dos respectivos retículos cristalinos através do programa Carine Crystallography 3.1 e determinação das distâncias entre os átomos, e identificação da orientação preferencial de crescimento do material (observando a intensidade dos picos de difração).

#### **4.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura – Energia Dispersiva de Fluorescência de Raios-X (MEV-EDX)**

O aspecto essencial deste tipo de microscópio é que um feixe de elétrons extremamente estreito é usado para varrer a amostra, (isto é, ele é movido para frente e para trás) fazendo com que o mesmo emita elétrons os quais são chamados elétrons secundários. São estes elétrons os responsáveis pela formação da imagem que é construída em seqüência no tempo à medida que o material é varrido. A análise deve ser feita com o material a seco. Essa técnica fornece informações detalhadas sobre a superfície do material analisado, apresentando possíveis defeitos. Permite uma ampliação de até 300.000 vezes (PINTO, L.M.C. et. al., 2008).

Para essa caracterização foram lixadas as faces opostas às polidas, das amostras, descobrindo as fases intermetálicas para que seja feito o contato elétrico com o porta-amostra do equipamento; com o mesmo objetivo, a amostra foi fixada ao porta amostra com cola de prata. As amostras foram, então, levadas ao equipamento. Cada amostra foi investigada por um aumento de 500x, 1000X, 3000X e 5000X para que pudesse ser observado com clareza se a amostra está homogênea, identificando assim se havia ou não segregação de fases diferentes, micro-fissuras na superfície do material e uma análise das camadas superficiais da amostra, obtendo-se informações quanto aos átomos e suas composições relativas presentes na amostra.

Para esta caracterização foi utilizado o equipamento LEO-440 com Detector EDS, Oxford 7060, com resolução de 113 eV, no **Laboratório do Instituto de Química da USP São Carlos**, em regime de cooperação científica.

### 4.3 - Caracterização Eletroquímica:

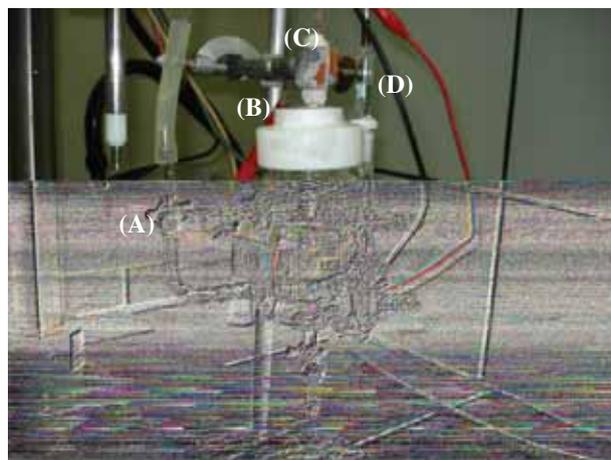
#### 4.3.1- Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica freqüentemente utilizada para adquirir informações sobre as reações eletroquímicas que estão ocorrendo em um determinado sistema. A técnica oferece uma ferramenta para obtenção rápida de informações sobre regiões de potenciais em que estão ocorrendo processos de oxidação/redução e avaliando também a influência do meio sobre esses processos (WANG, J., 2006).

A técnica consiste realizar uma varredura em determinada faixa de potencial sobre um eletrodo, denominado eletrodo de trabalho, ou seja, aplicar sobre ele um potencial de forma de onda triangular (sinal de excitação) (WANG, J., 2006). Como resposta à aplicação desse potencial é gerada uma corrente ( $i$ ). O voltamograma cíclico é o resultado gráfico da relação entre o potencial aplicado e a corrente gerada.

A avaliação eletroquímica através de voltametria cíclica foi realizada para a oxidação de metanol em meio alcalino, a temperatura ambiente, sobre a superfície de Au, AuIn e AuSn (eletrodos de trabalho), com exceção do AuSb<sub>2</sub>, devido a sua instabilidade em meio alcalino. As medidas eletroquímicas foram conduzidas em solução eletrolítica de NaOH (Sigma-Aldrich, 99,998% ) 0,15 mol L<sup>-1</sup> e Metanol (Merck, 99,9%) 0,15 mol L<sup>-1</sup>, deaeradas por borbulhamento durante 30 minutos com gás nitrogênio (White Martins, 5.0) para que seja retirado todo oxigênio da solução. As medidas foram realizadas em duas etapas, a primeira somente com o eletrólito alcalino

e a segunda com o eletrólito mais o combustível. Utilizou-se uma célula de dois compartimentos confeccionada em vidro Pyrex, previamente lavada com solução sulfonítrica e com água deionizada (Barnstead –  $18\text{M}\Omega\text{-cm}$ ). A célula possuía um sistema de três eletrodos: eletrodo de trabalho, onde é aplicado o potencial; eletrodo de referência de hidrogênio (ERH) e o eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo de platina que assegura o sistema potenciostático (Figura 5). A técnica de Voltametria Cíclica (VC) foi executada utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato EGG&PAR modelo 283, através do software M270.



**Figura 5** – Célula eletroquímica, (A) entrada de gás, (B) Contra-eletrodo, (C) Eletrodo de Trabalho e (D) Eletrodo de Referência.

### 4.3.2 – Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica que estuda a intensidade da corrente em função do tempo, sob determinado potencial, este se mantém constante. Esta técnica é usada para estudar reações eletroquímicas controladas por difusão e mecanismos eletroquímicos complexos (SCACHETTI, 2007).

A avaliação eletroquímica por cronoamperometria foi realizada a temperatura ambiente para o material AuIn e AuSn, utilizando um tempo de 600s (tempo suficiente para que haja estabilização no valor da corrente) e com mesmo sistema de célula e equipamento utilizado na voltametria cíclica. As medidas foram conduzidas em soluções eletrolíticas de NaOH (Sigma-Aldrich, 99,998% )  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  e Metanol (Merck, 99,9%)  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ , deaeradas por borbulhamento durante 30 minutos com gás nitrogênio (White Martins, 5.0) para que seja retirado todo oxigênio da solução. As curvas de corrente pelo tempo foram obtidas para diferentes potenciais, selecionados com base no estudo do potencial de início de oxidação e do potencial de pico anódico da oxidação do metanol, realizado através da voltametria cíclica para o material.

O estudo por cronoamperometria não foi realizado para o Au policristalino devido a sua inatividade frente a oxidação do metanol e para o AuSb<sub>2</sub> devido a sua instabilidade em meio alcalino.

#### 4.3.4 – Determinação da área eletroativa dos materiais eletródicos:

Para determinação da área ativa do eletrodo de Au foi realizado o cálculo para encontrar a carga da monocamada de óxido de Au ( $Q_o$ ), esta foi dividida pelo valor de  $Q_{o(Au)} = 390\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ . A área do AuSn foi encontrada pela relação entre a área ativa do Au e a corrente capacitiva ( $i_c$ ) dos mesmo, pois ambos os materiais apresentam regiões semelhantes de  $i_c$ :

$$\text{área}_{Au} \rightarrow i_c \text{ do Au}$$

$$\text{área}_{AuSn} \rightarrow i_c \text{ do AuSn}$$

Para calcular a área ativa do eletrodo de AuIn, não foi possível utilizar a relação de corrente capacitiva, sendo assim foi realizada por outro método, pela seguinte relação:

$$\text{área}_{Au} \rightarrow Q_{oxCO} \text{ no Au}$$

$$\text{área}_{AuIn} \rightarrow Q_{oxCO} \text{ no AuIn}$$

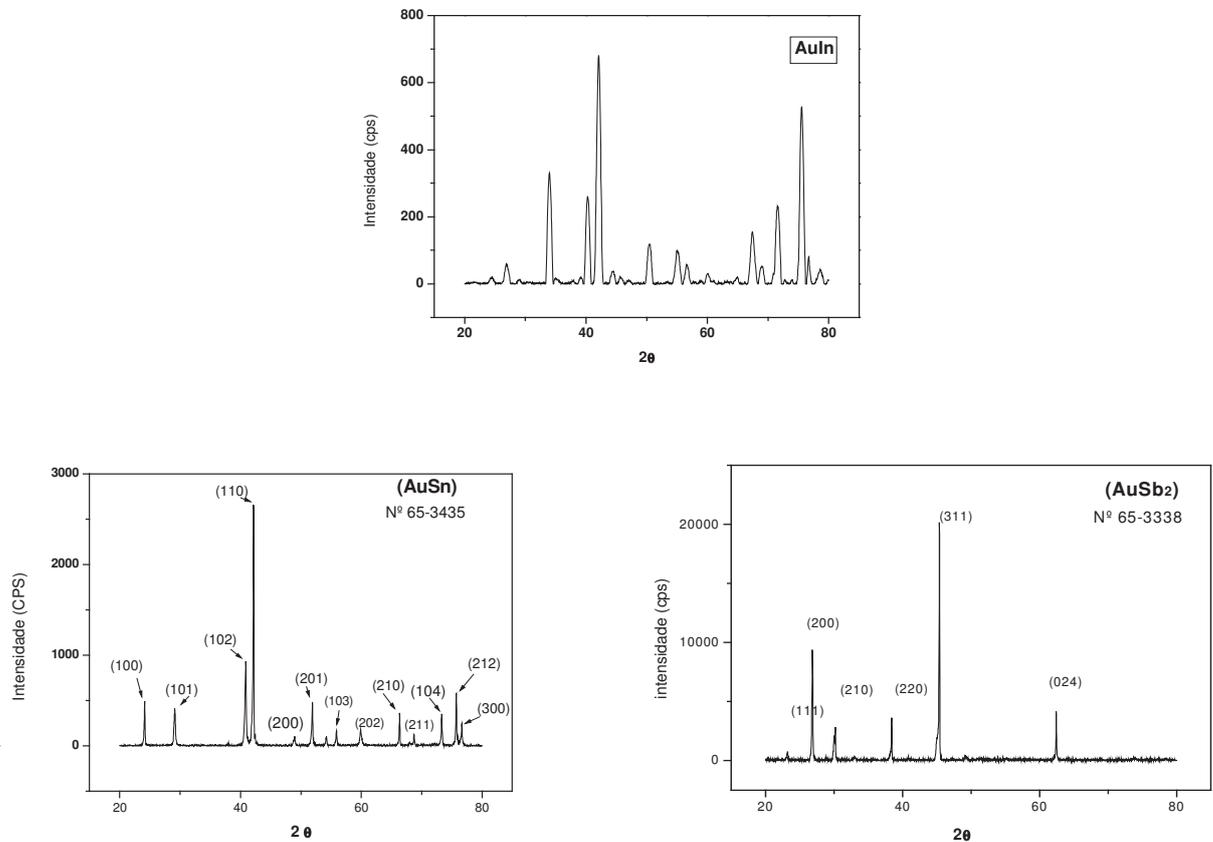
Foi determinada a carga ( $Q_{oxCO}$ ) necessária para oxidar as espécies CO adsorvidas sobre a superfície do eletrodo de Au e sobre o eletrodo AuIn, calculando a área sob o pico de oxidação do CO. Foram obtidas as seguintes áreas para os eletrodos: Au =  $0,486\text{cm}^2$ ; AuSn =  $0,798\text{cm}^2$ ; AuIn =  $0,417\text{cm}^2$ .

## **5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 – Caracterização Física**

#### **5.1.1 – Difração de Raio-X**

Na figura 6 estão reproduzidos os difratogramas obtidos a partir da análise por difração de raios-X dos materiais estudados, segundo a metodologia descrita na parte experimental deste trabalho. Observa-se que todos os materiais apresentam picos de difração muito bem definidos atestando sua característica cristalina.



**Figura 6** – Difractogramas dos materiais intermetálicos AuIn, AuSn e AuSb<sub>2</sub>, obtidos pelo método do pó (Cu,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

A comparação dos dados obtidos experimentalmente com os fornecidos pela literatura (Powder Diffraction Files, PDFWin 2.4), confirmou a natureza dos materiais preparados sendo, AuSn e AuSb<sub>2</sub>, sem presença de impurezas que pudessem ser detectadas através da técnica de difração de raios-X. O material AuIn apresentou picos de difração, cujos correspondentes planos cristalográficos não foram identificados devido a falta de referencial teórico levantado até o momento (ficha cristalográfica com os picos de difração e planos de orientação), sendo que a única informação possível

obtida quanto à sua estrutura foi o sistema de organização e os parâmetros de rede a, b e c, na base de dados Crysnet (WHITE et al., 2002). A Tabela II apresenta os parâmetros cristalográficos dos materiais analisados obtidos a partir da comparação com a literatura (WHITE et al., 2002).

**Tabela II – Parâmetros cristalográficos**

Material	Sistema	Parâmetros (Å)		
		a	b	c
<b>AuIn</b>	Ortorrômbico	4,30	10,59	3,56
<b>AuSn</b>	Hexagonal	4,322	4,322	5,522
<b>AuSb<sub>2</sub></b>	Cúbico	6,658	6,658	6,658

A caracterização por difração de raios-X foi realizada nos materiais na forma de “bulk”, ou seja, na forma de lingote, pois é nessa configuração que o material foi utilizado posteriormente nos estudos de avaliação eletroquímica. Assim, foi possível identificar o plano preferencial de crescimento dos mesmos, o qual influenciará em suas características frente à atividade na oxidação do combustível orgânico de interesse. Ao passo que, se o material fosse triturado para a caracterização, se observariam as várias orientações existentes, nas respectivas intensidades relativas, uma vez que todas as faces do retículo cristalino seriam estatisticamente expostas ao feixe de raios, mas não

se identificaria o plano preferencial de crescimento. Os referidos planos estão explícitos na Tabela III.

**Tabela III – Orientação preferencial dos cristais**

<b>Material</b>	<b>Plano</b>
<b>AuSb<sub>2</sub></b>	311
<b>AuSn</b>	110

Foram identificadas as distâncias existentes entre os átomos da estrutura cristalina, e comprovada a modificação dessas distâncias em relação aos metais puros envolvidos, segundo a base de dados Crysnet (WHITE et al., 2002). Tais distâncias interatômicas encontram-se na Tabela IV.

**Tabela IV – Distâncias interatômicas nos materiais.**

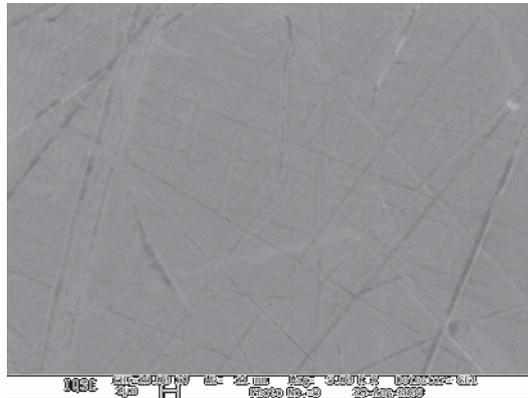
<b>Materiais</b>	<b>Distâncias Interatômicas (Å)</b>				
	<b>Au-Au</b>	<b>Sn-Sn</b>	<b>Sb-Sb</b>	<b>Au-M</b>	<b>M-M</b>
<b>Au</b> (metal puro)	2,88				
<b>Sn</b> (metal puro)		2,98; 3,27			
<b>Sb</b> (metal puro)			2,91; 3,36		
<b>AuSb<sub>2</sub></b> (intermetálico)	4,71			2,76	2,88
<b>AuSn</b> (intermetálico)	2,76			2,85	

Observando as distâncias entre os átomos dos metais puros e as distâncias após a introdução do metal de transição, formando o intermetálico, a alteração é relevante; isso pode inferir aos materiais intermetálicos propriedades eletrocatalíticas distintas, uma vez que, essas diferentes distâncias podem interferir nas características de adsorção dos intermediários das reações de oxidação na superfície do eletrodo, possibilitando assim, uma avaliação se os materiais eletródicos serão mais ou menos susceptíveis a bloqueios em sua superfície provocados pelos intermediários da reação.

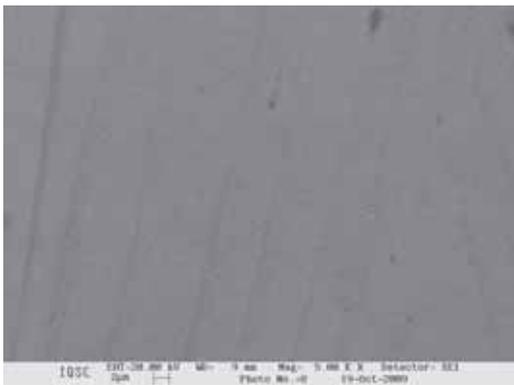
### **5.1.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDX)**

A medida por MEV-EDX foi realizada nos intermetálicos AuIn, AuSn e AuSb<sub>2</sub> com intuito de se obter maiores informações quanto a composição da amostra do material e identificar a presença de possíveis fases distintas na superfície do mesmo.

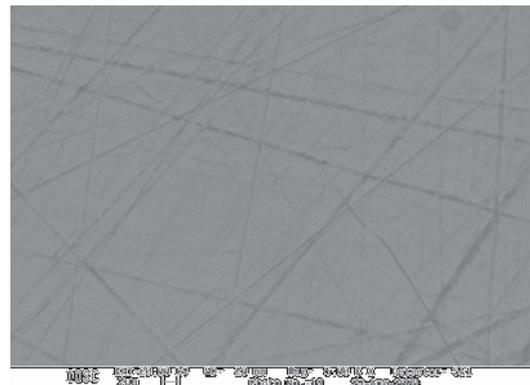
Observando a Figura 7, imagens obtidas das amostras dos intermetálicos com aumento de 5.000 vezes, verificou-se uma distribuição homogênea por toda superfície das mesmas.



AuIn



AuSn

AuSb<sub>2</sub>

**Figura 7** – Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura dos intermetálicos AuIn, AuSn e AuSb<sub>2</sub>, com aumento de 5.000 vezes.

As análises de EDX foram realizadas em vários pontos da amostra (3 a 4 pontos), aleatoriamente escolhidos, assim, foi possível verificar a composição média atômica de cada elemento presente no material analisado, cujos valores estão apresentados da Tabela V.

**Tabela V** - Composição atômica obtida a partir da análise de EDX dos materiais

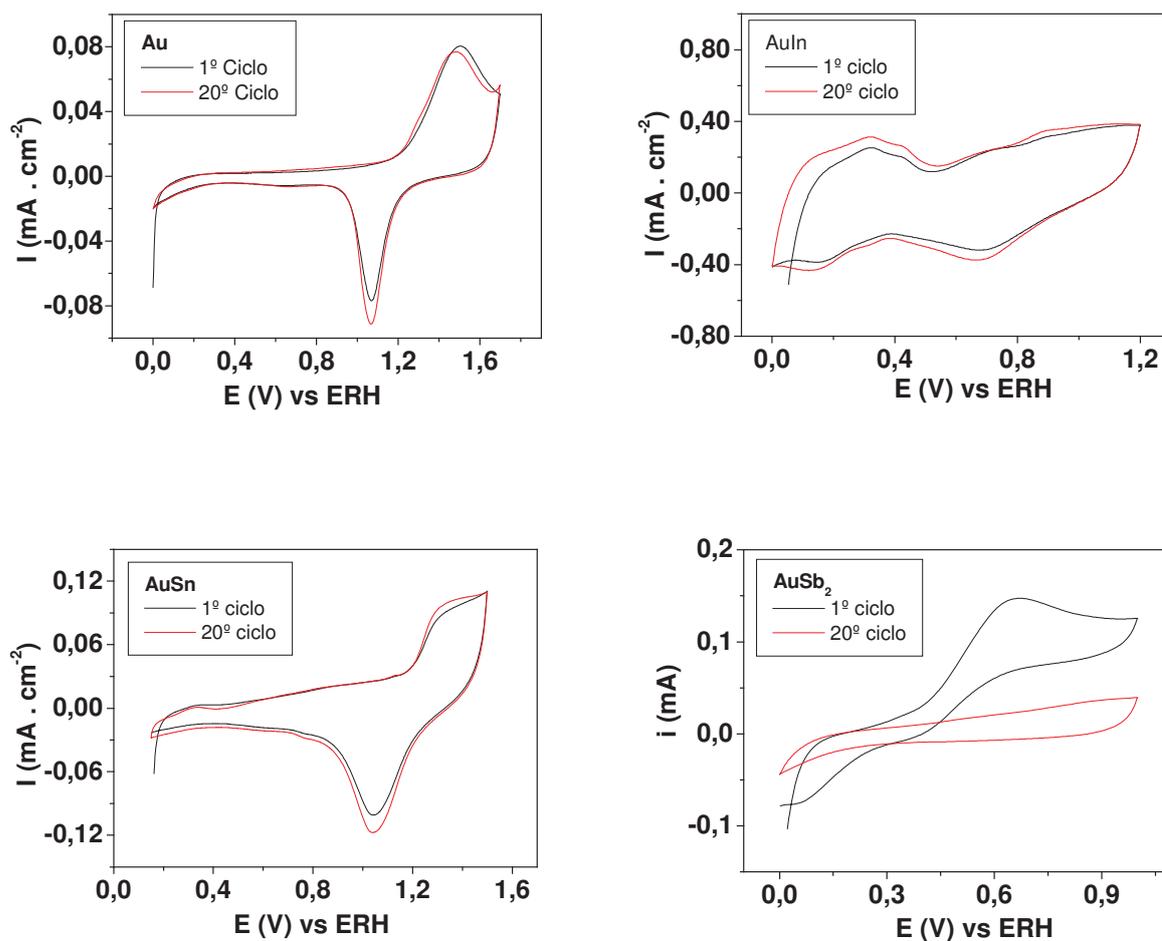
Material	Porcentagens atômicas médias ( $\pm$ Desvio Padrão)			
	Au	In	Sn	Sb
<b>AuIn</b>	<b>49,89(<math>\pm</math>0,73)</b>	<b>50,11(<math>\pm</math>0,73)</b>	-	-
<b>AuSn</b>	<b>49,01(<math>\pm</math>0,20)</b>		<b>50,99(<math>\pm</math>0,20)</b>	-
<b>AuSb<sub>2</sub></b>	<b>30,38(<math>\pm</math>0,35)</b>			<b>69,62(<math>\pm</math>0,35)</b>

Os valores obtidos referentes à composição atômica permitem dizer que, dentro dos limites de desvio padrão considerado aceitável, o método é adequado para a obtenção desses intermetálicos, com proporção estequiométrica pré-definida.

## 5.2 – Caracterização Eletroquímica

### 5.2.1 – Voltametria Cíclica

Primeiramente foram realizados estudos quanto à estabilidade do material através de medidas de voltametria cíclica somente com o eletrólito, neste caso, solução de NaOH 0,15 mol L<sup>-1</sup>, sem a presença do combustível. Os voltamogramas obtidos nesse estudo encontram-se na Figura 8.



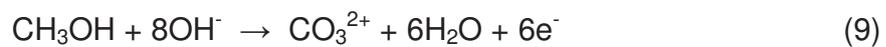
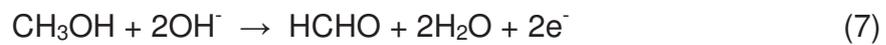
**Figura 8** – Voltamogramas cíclicos do Au policristalino e dos intermetálicos AuIn, AuSn e AuSb<sub>2</sub> em solução de NaOH 0,15 mol L<sup>-1</sup>, 20 ciclos,  $v = 50\text{mV s}^{-1}$ .

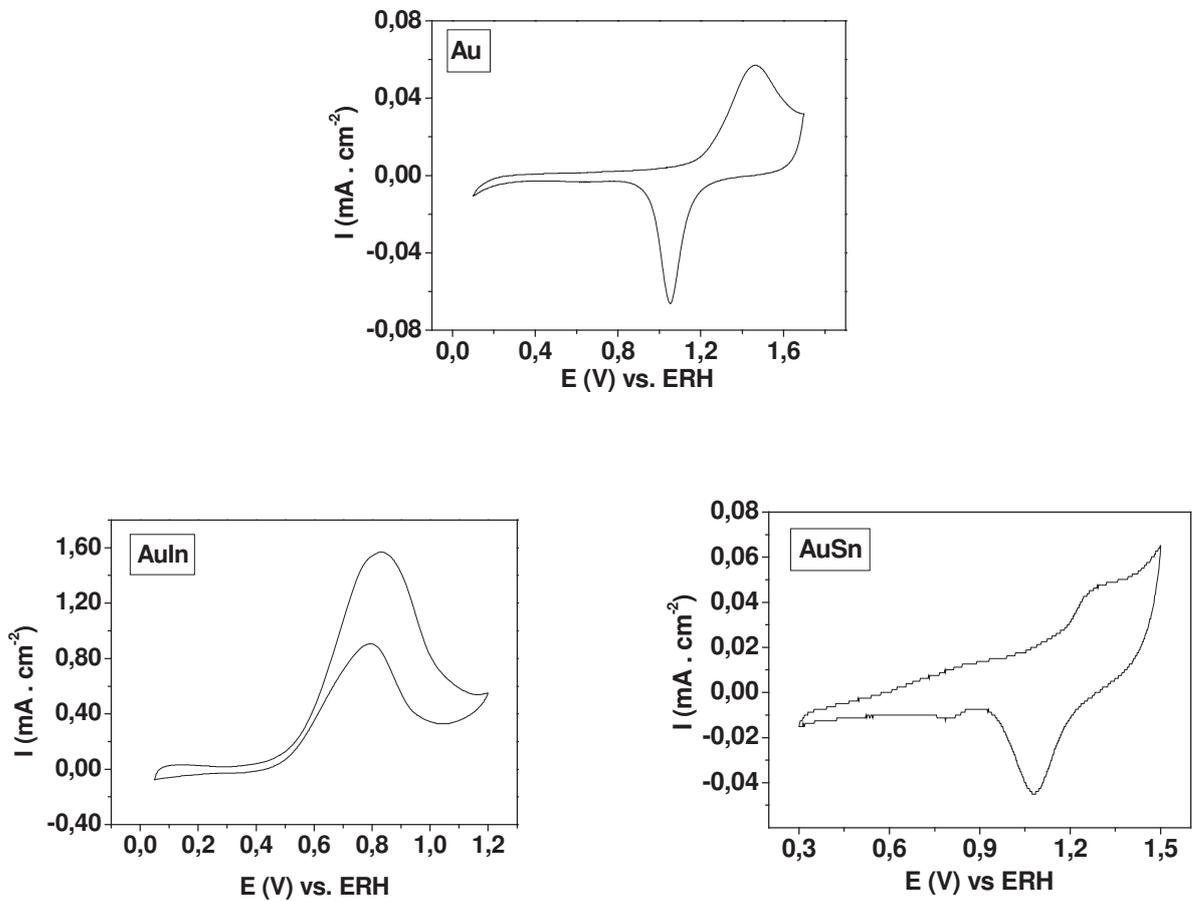
Na análise dos voltamogramas ao longo das 20 varreduras realizadas, foi observado uma pequena variação entre o primeiro e o último ciclo nos materiais, Au policristalino, AuIn e AuSn, o que caracteriza a estabilidade eletroquímica dos mesmos em meio alcalino, ou seja, não houve grande deslocamento do potencial de pico anódico ( $E_p$ ). Isso mostra que não há modificação da superfície do eletrodo, devido a mudança em sua composição com perda de material para a solução. Ao contrário, o intermetálico AuSb<sub>2</sub> apresentou uma grande variação entre o primeiro e o último ciclo, caracterizando uma decomposição do material na solução. Provavelmente, durante as medidas em meio alcalino, ocorre a oxidação dos átomos de Sb superficiais, baseando-se em duas observações relevantes: 1) o perfil voltamétrico ao longo das varreduras, entre a faixa de potências 0,0V a 0,9V, tende a se aproximar do perfil apresentado pelo Au policristalino; 2) Após o término das medidas, analisando visualmente a superfície do intermetálico AuSb<sub>2</sub>, é perceptível a mudança em seu aspecto passando de uma coloração prata metálico para uma coloração fosca e escura, caracterizando a oxidação da superfície do material. Sendo assim, o intermetálico AuSb<sub>2</sub>, devido a sua instabilidade eletroquímica, não pode ser considerado material anódico para oxidação de combustíveis em meio alcalino.

Numa segunda etapa, foi realizada a avaliação dos materiais eletrodicos na oxidação de metanol, e assim, foram obtidos voltamogramas cíclicos do Au policristalino e dos intermetálicos AuIn e AuSn, em solução de metanol 0,15 mol L<sup>-1</sup> + NaOH 0,15 mol L<sup>-1</sup>, representados na Figura 9.

De um modo geral, a reação anódica de oxidação direta de cada molécula de metanol em meio alcalino leva a formação de dióxido de carbono, água e liberação de seis elétrons (6) (LARMINIE e DICKIS, 2003). No entanto, existem outras etapas do

processo de oxidação do metanol que leva à formação de intermediários e produtos dessa reação, possivelmente formaldeído (7), formiato que dá origem ao ácido fórmico (8) ou carbonatos (9), envolvendo 2, 4 e 6 elétrons, respectivamente (BORKOWSKA; TYMOSIAK-ZIELINSKA; SHUL, 2004).





**Figura 9** – Voltamogramas cíclicos do Au policristalino e dos intermetálicos AuIn e AuSn em solução de  $\text{CH}_3\text{OH}$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NaOH}$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ , 20 ciclos,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

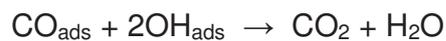
No voltamograma cíclico do Au policristalino não é perceptível atividade electrocatalítica relevante frente à oxidação de metanol, o pico de oxidação característico do combustível não é observado. Provavelmente nesse caso, o pico observado em potenciais acima de 1,0V é decorrente do processo de adsorção das espécies  $-\text{OH}$  à superfície do eletrodo, estas facilitam a oxidação de CO adsorvido, mas inibem a adsorção de metanol. O intermetálico AuIn, apresentou atividade considerável,

observam-se dois picos de oxidação, em 0,3V na varredura anódica e em 0,8V na varredura catódica. Durante o processo de oxidação do metanol sobre a superfície do intermetálico AuIn, ocorreu um aumento significativo na densidade de corrente, em torno de 20 vezes, comparada a do Au policristalino. Isso ocorreu, certamente, pela modificação da superfície do Au com a introdução do metal de transição, neste caso o In, provocando a variação da distância entre os átomos do metal, e consequente variação de sua densidade eletrônica; minimizando assim, a desativação dos sítios ativos de adsorção durante o processo de oxidação. Já no intermetálico AuSn observa-se, através de seu perfil voltamétrico, atividade eletrocatalítica parecida com a do Au policristalino, com pequenas diferenças em relação a densidade de corrente, deslocamento no potencial de pico anódico e *on-set potential (OP)*, sugerindo que esteja ocorrendo o mesmo processo mencionado para o Au policristalino. Todos os parâmetros eletroquímicos obtidos encontram-se reunidos na Tabela VI.

**Tabela VI** – Parâmetros eletroquímicos da oxidação do metanol obtidos por voltametria cíclica (varredura anódica), após 20 ciclos, sobre as superfícies de Au, AuIn e AuSn em solução de  $\text{CH}_3\text{OH}$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NaOH}$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .

Anodo	OP (V) vs. ERH	$I_p$ (mA)	$E_p$ (V) vs. ERH
Au	0,836	0,0570	1,46
AuIn	0,355	1,57	0,832
AuSn	0,578	0,0389	1,32

Analisando o potencial de início de oxidação (*on-set potential* - *OP*), observa-se um deslocamento para potenciais menos positivos para ambos os intermetálicos, ou seja, a formação das espécies –OH adsorvidas sobre a superfície dos mesmos ocorre em potenciais menores que do Au policristalino. Isso indica que a oxidação do combustível está sendo mais eficiente sobre essas superfícies, pois a energia necessária para que esse processo ocorra é menor. Esse fato é de extrema importância, pois as espécies –OH adsorvidas assumem um papel de provedoras de oxigênio, possibilita a eliminação do CO adsorvido à superfície do eletrodo, pela oxidação a CO<sub>2</sub>. Esse processo é comandado pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

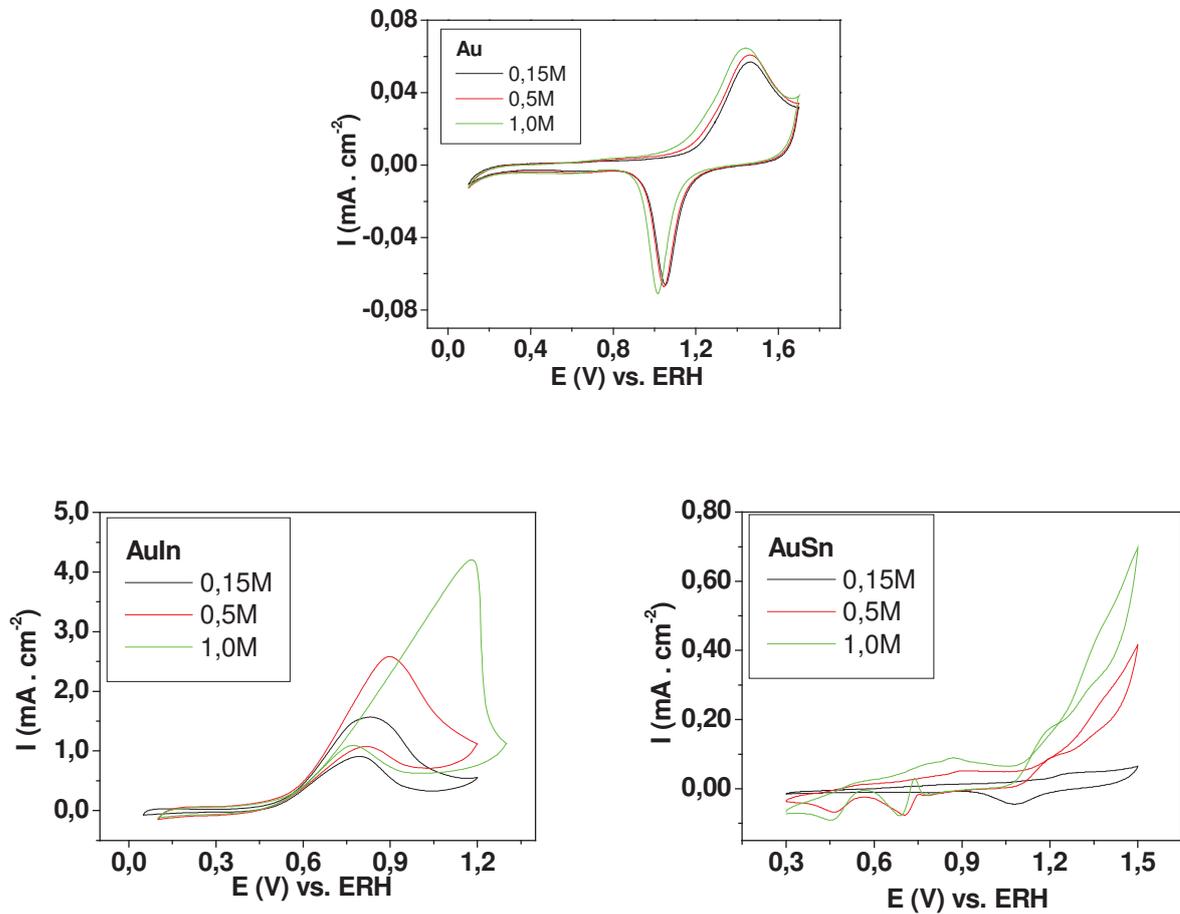


Desse modo, os sítios ativos superficiais ficam “livres” para adsorção de mais espécies, aumentando a eficiência do processo de oxidação do metanol, bem como outros combustíveis orgânicos.

Todas as mudanças nos parâmetros eletroquímicos relacionados estão diretamente ligadas à natureza do material e a sua estrutura geométrica, que influencia na adsorção e eletro-oxidação das espécies em solução, alterando a atividade eletrocatalítica do material.

### 5.2.2 – Efeito da Concentração de Metanol

Muitos estudos encontrados na literatura avaliam e atestam a influência da concentração de metanol em sua oxidação sobre superfície de Au (BORKOWSKA, Z.; TYMOSIAK-ZIELINSKA, A.; SHUL, G., 2004; BORKOWSKA, Z.; TYMOSIAK-ZIELINSKA, A.; NOWAKOWSKI, R., 2004 ), Pt, Pd (SPENDELOW, J. S.; WIECKOWSKI, A., 2007). Com o referido embasamento teórico, foi realizado um estudo do efeito da concentração de metanol sobre os materiais de interesse do presente trabalho. A avaliação eletroquímica foi realizada através de voltametria cíclica e as medidas conduzidas em solução de metanol, variando a concentração de 0,15 a 1,0 mol L<sup>-1</sup>, e NaOH 0,15 mol L<sup>-1</sup>. Os voltamogramas cíclicos obtidos do Au policristalino e dos intermetálicos AuIn e AuSn, estão representados na Figura 10.



**Figura 10** – Voltamogramas cíclicos do Au policristalino e dos intermetálicos AuIn e AuSn em solução de  $\text{CH}_3\text{OH}$  (0,15; 0,5 e 1,0) mol  $\text{L}^{-1}$  +  $\text{NaOH}$  0,15 mol  $\text{L}^{-1}$ , 20 ciclos,  $v = 20\text{mV s}^{-1}$ .

Os perfis voltamétricos observados no Au não apresentam grande variação em virtude do aumento da concentração de metanol, sendo que esses perfis são muito próximos ou idênticos ao perfil observado na medida realizada somente com o eletrólito (Figura 8), indicando que não esteja ocorrendo oxidação do metanol, mas sim, a adsorção de ânions  $\text{OH}^-$  provenientes da água sobre a superfície do material.

Para o intermetálico AuIn o aumento da concentração de metanol gera um aumento significativo na densidade de corrente de pico, tanto anódico como catódico, neste com uma menor intensidade. Esse aumento da corrente sugere que o sistema é favoravelmente influenciado pelo aumento na quantidade de espécies na solução e no conseqüente aumento dos intermediários/ produtos da reação de oxidação do metanol. No entanto, em concentrações acima de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , junto ao aumento da corrente é observado uma modificação no perfil do pico anódico com a inclinação tendendo a uma reta, que, segundo a Lei de Ohm, caracteriza um aumento da resistência do material. Esse fenômeno pode estar sendo provocado pela formação de um filme superficial no material, constituído por alguma das espécies presentes no meio, mas seriam necessários outros estudos, com técnicas que comprovassem como e porque ocorre esse fenômeno, não sendo pertinentes nesse momento.

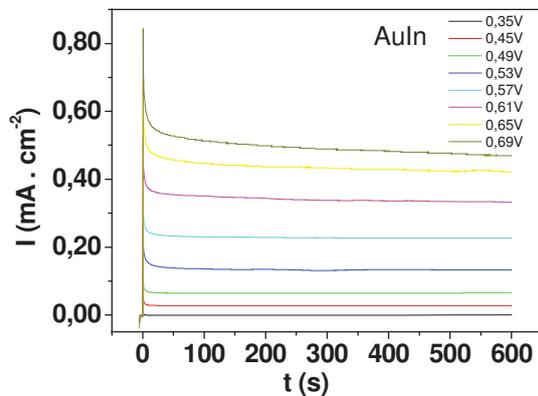
O intermetálico AuSn, que em concentrações de metanol igual a  $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  não apresentou atividade catalítica relevante, é influenciado pelo aumento da mesma e apresenta picos característicos de oxidação de combustível próximo a região de formação de óxidos. Sendo assim, a oxidação de metanol sobre a superfície de AuSn ocorre somente em concentrações do combustível acima de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 5.2.3 – Cronoamperometria

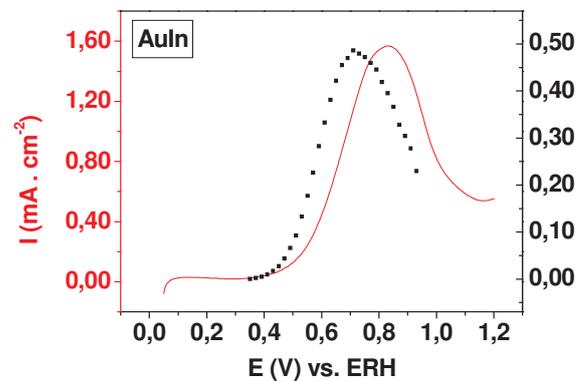
A medidas eletroquímicas por cronoamperometria foram realizadas somente para o intermetálico AuIn, o qual apresentou atividade eletrocatalítica considerável para

esse estudo. Na Figura 11 estão representados os cronoamperogramas obtidos para o intermetálico na oxidação de metanol 0,15M em solução de NaOH 0,15M.

(A)



(B)



**Figura 11** – (A) Cronoamperograma; (B) Comparação entre a varredura anódica da voltametria cíclica (-) e a densidade de corrente obtida nos cronoamperogramas (▪), para o intermetálico AuIn em solução de  $\text{CH}_3\text{OH}$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NaOH}$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Uma análise do cronoamperograma representado na Figura 11(A) mostra que há uma queda na intensidade da densidade de corrente entre 0 e 50 s, indicando uma diminuição dos sítios ativos disponíveis para a oxidação do metanol na superfície do material. Observa-se também, ao longo do tempo o decaimento da densidade de corrente é pequeno e contínuo, chegando praticamente a uma condição estacionária em 600 s.

A partir dos valores da densidade de corrente obtidos pelas curvas cronoamperométricas em 600s para o intermetálico AuIn, foi construído um gráfico de

corrente *versus* potencial com o intuito de realizar um estudo comparando esse gráfico com a curva obtida na varredura anódica da voltametria cíclica, conforme representado na Figura 11(B). Através desse gráfico é observado um comportamento semelhante do intermetálico em ambas as técnicas realizadas, cujos valores podem ser visualizados na Tabela VII.

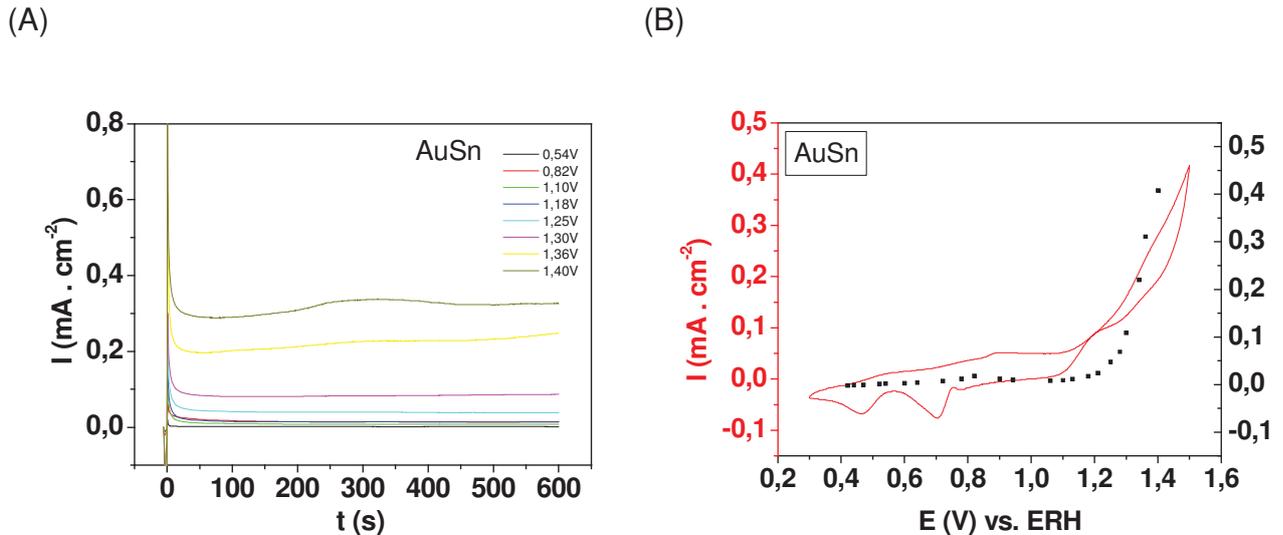
**Tabela VII** – Parâmetros eletroquímicos da oxidação do metanol obtidos por voltametria cíclica e cronoamperometria, sobre a superfície de AuIn em solução de  $\text{CH}_3\text{OH}$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NaOH}$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ .

Anodo	Voltametria Cíclica			Cronoamperometria		
	OP (V) vs. ERH	$I_p$ (mA)	$E_p$ (V) vs. ERH	OP (V) vs. ERH	$I_p$ (mA)	$E_p$ (V) vs. ERH
AuIn	0,355	0,654	0,832	0,370	0,203	0,707

A partir dos estudos por cronoamperometria, acompanhou-se a atividade electrocatalítica e a resposta da densidade de corrente em função do tempo do intermetálico AuIn, cujos resultados apresentados acima, sugerem que em condições estacionárias para oxidação de metanol se trata de um material promissor a ser aplicado em sistemas reais.

Com base na avaliação da influência da concentração de metanol no processo de oxidação sobre os materiais, o estudo por cronoamperometria também foi realizado para o intermetálico AuSn, o qual apresentou picos de oxidação em concentrações de  $0,5$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Na Figura 12 estão representados os

cronoamperogramas obtidos para o intermetálico na oxidação de metanol 0,5M em solução de NaOH 0,15M.



**Figura 12** – (A) Cronoamperograma; (B) Comparação entre a varredura anódica da voltametria ciclica (-) e a densidade de corrente obtida nos cronoamperogramas (▪), para o intermetálico AuSn em solução de CH<sub>3</sub>OH 0,5 mol L<sup>-1</sup> + NaOH 0,15 mol L<sup>-1</sup>,  $v = 20\text{mV s}^{-1}$ .

Analisando o cronoamperograma da figura 12A, dois comportamentos são observados: até o potencial 1,3V o decaimento da densidade de corrente é pequeno e contínuo ao longo do tempo, chegando praticamente a uma condição estacionária em 600 s, já nos potenciais 1,36V e 1,40V, não há uma condição estacionária e sim, um aumento da densidade de corrente, possivelmente favorecido por alguma espécie formada nessa faixa de potencial (1,2 a 1,4V). Com os dados de densidade de corrente obtidos nas medidas de cronoamperometria, foi construído um gráfico de corrente

*versus* potencial e comparado a varredura anódica da voltametria cíclica, figura 12B. Observando os resultados, foi possível verificar que os picos nos potenciais 0,46V e 0,70V da varredura catódica são característicos de redução, provavelmente das espécies formadas na varredura anódica a partir nos potenciais acima de 0,8V. De acordo com a literatura (BORKOWSKA e SHUL, 2004), em potenciais menos positivos ocorre oxidação de formaldeído (HCHO) e numa próxima região o metanol é oxidado a formiato ( $\text{HCOO}^-$ ), potenciais de 0,72V e 1,13V, respectivamente; como observado na varredura anódica do voltamograma da figura 12B. De um modo geral, ambas as técnicas atestaram certa atividade catalítica ao intermetálico AuSn, porém em menor grau comparado a do AuIn.

Nas medidas de voltametria cíclica foi possível obter informações qualitativas e quantitativas em relação aos processos eletroquímicos que estão ocorrendo na superfície do material analisado, dentro de uma determinada faixa de potencial. Um dado importante obtido através dessa medida é o OP, onde identificamos a quantidade de energia necessária para dar início ao processo de oxidação da espécie envolvida, neste caso, o metanol. Já as medidas de cronoamperometria avaliam o processo eletroquímico durante um tempo determinado, envolvendo o processo de difusão das espécies eletroativas. Sendo assim, essa medida proporciona uma avaliação do desempenho do material num estado estacionário, como o sistema de uma célula a combustível.

## 6 – CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos através da caracterização dos materiais pretendidos, conclui-se que o método experimental utilizado foi extremamente eficiente, visto que, possibilitou a obtenção das fases intermetálicas ordenadas de AuIn, AuSn e AuSb<sub>2</sub>.

Através da avaliação eletroquímica realizada, os intermetálicos estudados apresentaram grande estabilidade nas condições experimentais utilizadas, em meio alcalino, com exceção do AuSb<sub>2</sub>, cuja instabilidade foi grande. Os intermetálicos AuIn e AuSn apresentaram melhor atividade eletrocatalítica comparada ao Au policristalino; destacando-se os resultados obtidos para o AuIn. Ambos os intermetálicos assumem um papel promissor como materiais anódicos para a oxidação de metanol em meio alcalino. Entrando para o grupo de materiais alternativos que podem ser utilizados em sistemas geradores de energia elétrica como as células a combustível.

## 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Matriz de energia elétrica**, 2009. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.asp>. Acessado em 16/11/09.

ANGELO, A.C.D. Célula Combustível de Etanol no Brasil. **Eco 21**. Rio de Janeiro, p.34-35, 01dez 2002b.

ANGELO, A. C. D. Micro-produção de energia elétrica: solução para o Brasil? **Jornal da Ciência**. 2002a. Disponível em: <http://www.jornaldaciencia.org.br/Detailhe.jsp?id=5632>. Acessado em 16/11/09.

ASSIONGBON, K. A.; ROY, D.. Electro-oxidation of methanol on gold in alkaline media: Adsorption characteristics of reaction intermediates studied using time resolved electrochemical impedance and surface plasmon resonance techniques. **Surface Science**, 594, p. 99-119, 2005.

AVRAMOV-IVI, M.; JOVANOVI, V.; VLAJNI, G.; POPI, J.. “The electrocatalytic properties of the oxides of noble metals in the electro-oxidation of some organic molecules.” **Journal Electroanalytical Chemistry**. 423, p. 119, 1997.

BORKOWSKA, Z.; TYMOSIAK-ZIELINSKA, A.; NOWAKOWSKI, R.. “High catalytic activity of chemically activated gold electrodes towards electro-oxidation of methanol.” **Electrochimica Acta**, 49: p. 2613-2621, 2004.

BORKOWSKA, Z.; TYMOSIAK-ZIELINSKA, A.; SHUL, G.. “Electrooxidation of methanol on polycrystalline and single crystal gold electrodes.” **Electrochimica Acta**, 49(8): p. 1209-1220, 2004.

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

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

HELI, H; JAFARIAN, M.; MAHJANI, M. G.; GOBAL, F. “Electro-oxidation of methanol on copper in alkaline solution.” **Electrochimica Acta** 49, p. 4999-5006, 2004.

INNOCENTE, A. F.; ANGELO. A.C.D.. "Electrocatalysis of oxidation of hydrogen on platinum ordered intermetallic phases: Kinetic and mechanistic studies." **Journal of Power Sources** 162: 151-159, 2006.

LARMINIE, J.; DICKIS, A. Fuel Cell Systems Explained – 2<sup>nd</sup> ed, Wiley, 2003.

PINTO L.M.C.; ÂNGELO, A.C.D. Caracterização Cristalográfica das Fases Intermetálicas Ordenadas Pt-M, **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v.26, n.2, 89-93, 2007.

PINTO, L.M.C., E. R. Silva, R. J. Caram, A.C.D. Ângelo, G. Tremiliosi Filho. "Preparation and characterization of ordered intermetallic platinum phases for electrocatalytic applications." **Intermetallics** 16: 246-254, 2008.

SCACHETTI, T. P. Estudo da eletrocatalise da reação de oxidação de etanol sobre fases intermetálicas ordenadas Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb, e Sn). 2007. 100 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2007.

SPENDELOW, J. S.; WIECKOWSKI, A.. "Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media." **Physical Chemistry Chemical Physics** 9 (21): 2654-2675, 2007.

TICIANELLI, E. A., G. A. Camara e L. G. R. A. Santos. "Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio", **Química Nova**, Vol. 28, No. 4, 664-669, 2005.

WALD, MATTHEW L. O charme e o poder das renováveis. **Scientific American Brasil**, São Paulo, Edição Especial nº 32, p. 8-13.

WALD, MATTHEW L. Quando a energia nuclear é competitiva. **Scientific American Brasil**, São Paulo, Edição Especial nº 32, p. 14-21.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**, 3 ed. Wiley-VCH, 2006.

WANG, X.; HSING, I. M.; YUE, P.L. Electrochemical characterization of binary carbon supported electrode in polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Power Sources**. V.96, n. 2, p. 282-287, 2001.

WHITE, P. S.; RODGERS, J. R.; LE PAGE, Y. CRYSTMET: a database of the structures and power patterns of metals and intermetallics. **Acta Cryst.** v. B58, p.343-348, 2002.

ZHANG, L.; XIA, D. Electrocatalytic activity of ordered intermetallic PtSb for methanol electro-oxidation. **Applied Surface Science**. v. 252, p. 2191-2195, 2006.