UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Letícia Perez

ESTUDO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO METANOL SOBRE FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS Pt-M COM A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Bauru

2010

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Letícia Perez

ESTUDO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO METANOL SOBRE FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS Pt-M COM A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Programa de Pós-Graduação e Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo.

Bauru

2010

Perez, Letícia.

Estudo da reação de oxidação do metanol sobre fases intermetálicas ordenadas Pt-M com a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica/ Letícia Perez, 2010.

102 f.

Orientador: Antonio Carlos Dias Ângelo

Dissertação (Mestrado)–Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2010

1. intermetálicos. 2. oxidação. 3. Metanol. 4. Impedância I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LETÍCIA PEREZ, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU.

Aos 30 dias do mês de abril do ano de 2010, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro 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 Ciencias de Bauru, Profa. Dra. JOELMA PEREZ do(a) Departamento de Físico Quimica - USP / São Carlos, Prof. Dr. MAURO COELHO DOS SANTOS do(a) Centro de Ciencias Naturais e Humanas / Universidade Federal do Abc, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a argüição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de LETÍCIA PEREZ, intitulada "ESTUDO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO METANOL SOBRE FASES INTERMETÁLICAS ORDENADAS Pt-M COM A TECNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELETROQUIMICA". Após a exposição, a discente foi argüida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovada. 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

Profa. Dra. JOELMA PEREZ

Prof. Dr. MAURO COELHO DOS SANTOS

Aos meus pais, Jucilene e Nelson, pela amizade, companheirismo e pelas palavras de apoio e compreensão nos momentos difíceis. Ao meu irmão Rodrigo e vó Teresa pelo incentivo e ao namorado Edimilson pelo apoio e paciência.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao Professor Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo pela orientação, colaboração e apoio no desenvolvimento desse trabalho e também pela grande amizade.

Ao Professor Dr. Andrzej Lasia da Universidade de Sherbrooke – Canadá pela ajuda com a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica mesmo a distância.

Ao Professor Dr. Hamilton Varela da USP de São Carlos pelas inúmeras discussões e também pela grande amizade.

Aos colegas do Grupo de Eletrocatálise e Reações Superficiais, Bruna, Elenice, Francielle, Leandro, Marcelo, Nágila, Neide, Talita, Tatiane e Vinícius pela amizade e também pelas inúmeras discussões.

Aos amigos Luis Marchesi, Alexsandro, Emerson e Renato pelas discussões sobre a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

A CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

A oxidação do metanol apresenta problemas acentuadamente complexos que ainda não foram satisfatoriamente solucionados. Possui um mecanismo de duplo caminho, ou seja, diretamente a CO_2 ou pelo caminho alternativo via intermediários. Também como intermediário/produto da reação ocorre a formação de CO que é usualmente identificado como o agente bloqueador da superfície eletródica devido à sua adsorção irreversível. Baseado em um estudo recente da reação de oxidação do metanol sobre Pt por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), este trabalho teve por objetivo aplicar a técnica de EIE no estudo da eletrocatálise da reação de oxidação do metanol sobre fases intermetálicas ordenadas de PtMn, PtSb e PtSn em meio ácido, visto que os metais Mn, Sb e Sn por apresentarem característica oxofílica, podem formar mais facilmente espécies OH que promovem a oxidação de intermediários fortemente adsorvidos nos sítios ativos da superfície eletródica. Os intermetálicos também apresentam maior distância entre os sítios da platina o que pode favorecer uma configuração de adsorção vertical da molécula de CO que é mais fácil de oxidar quando comparado a uma configuração em ponte. Uma análise prévia da atividade catalítica desses materiais para a reação de oxidação do metanol foi realizada empregando-se as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria. Os resultados obtidos mostraram que o processo de oxidação do metanol utilizando os intermetálicos apresentou um deslocamento para valores menos positivos do potencial de início de oxidação, necessitando de uma menor demanda energética para que o processo de oxidação ocorra sobre a superfície destes intermetálicos. A oxidação do metanol apresentou densidade de corrente de pico superior para esses materiais quando comparado a Pt policristalina devido a maior atividade eletrocatalítica destes materiais para a oxidação do metanol e também um menor envenenamento da superfície pelos intermediários e produtos da reação de oxidação desse combustível. Os espectros de EIE obtidos para a reação de oxidação do metanol apresentaram comportamento indutivo para os eletrodos de Pt, PtSb e PtSn característicos da adsorção de intermediários da reação. Medidas de estado estacionário apontaram uma mudança no mecanismo de reação provavelmente devido a ação de espécies oxigenadas na superfície. Entretanto, a

técnica de EIE provou ser uma poderosa ferramenta para investigar a cinética e mecanismo de reação de oxidação de pequenas moléculas orgânicas, embora muitos estudos na análise dos dados ainda são exigidos.

Palavras-chave: intermetálico, eletrocatálise, platina, metanol, oxidação, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

ABSTRACT

Methanol oxidation reaction congregates very complex constraints that were not conveniently solved so far. This reaction usually follows a dual pathway, i.e. direct oxidation to CO_2 or through an alternative path via stable intermediates. CO is the most common identified intermediate of the reaction and surface blocking agent due to its irreversible adsorption characteristic. The here in research is based on recent study performed with the methanol oxidation reaction on Platinum by employing the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) technique. The aim of the research was to investigate the methanol oxidation reaction on PtMn, PtSb and PtSn ordered intermetallic surfaces, in acid medium, by means of the EIS technique. These materials were selected to the study since they have oxophilic metals (Mn, Sb and Sn) that could provide OH species on the electrode surface at electrode potentials less positive than polycrystalline Platinum under the same experimental conditions. Moreover, these surfaces also exhibits a larger Pt-Pt distance in comparison to polycrystalline Platinum that inhibits the stable bridge configuration adsorption of CO. The electrochemical data obtained have demonstrated that the methanol oxidation reaction on the studied surfaces presented a less positive onset potential as compared to Pt. The materials also have exhibited a higher maxima current densities and lower susceptibility for CO blocking than Pt. EIS spectra obtained for the reaction taking place on Pt, PtSb and PtSn have presented an inductive component that is characteristic of stable intermediate adsorption process. Steady state measurements have pointed to a change in the mechanism of the reaction probably due to the action of surface oxygenated species. Furthermore, the EIS technique has been proved o be a powerful tool to investigate the kinetic and mechanism of small molecules oxidation reaction even though a great deal of enhancement in the analysis of data is still demanded.

Keywords: Intermetallic, electrocatalysis, platinum, methanol, oxidation, electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01: Exemplos de (a) circuito elétrico e (b) diagrama de Nyquist referente ao circuito elétrico em (a) (Christensen e Hamnett, 1994). 23

Figura 02: Representação de um diagrama de Bode como exemplificação correspondente a um circuito com três elementos em série e paralelo (Greef et al., 1990). 23

Figura 03: (a) Eletrodo de trabalho e (b) diagrama esquemático de um circuito Randles superimposto à interface eletrodo/eletrólito (Damos et al., 2004). 25

Figura 04: Diagramas de fases para o PtMn, PtSb e PtSn. (Massalski, 1990). 35

Figura 05: (a) Forno a arco voltaico e (b) Forno resistivo de Tratamento Térmico. 36

Figura 06: Amostra do intermetálico PtSn; formato utilizado em todo o processo de caracterização. 36

Figura 07: Representação da montagem dos eletrodos intermetálicos. 38

Figura 08: Foto da célula eletroquímica utilizada nos experimentos. 39

Figura 09: (a) Voltamograma cíclico da Pt policristalina em solução de H_2SO_4 0,15 M, a temperatura ambiente. v = 10 mV s^{-1} com a região pela qual foi calculada a carga de oxidação do hidrogênio assinalada. (b) Ampliação da região pela qual foi calculada a carga de oxidação do hidrogênio. (c) Região pela qual foi calculada a carga de oxidação do hidrogênio após a divisão dos valores do eixo x pela velocidade de varredura visto que a unidade de carga é Coulomb (Amper x segundo). 47

Figura 10: Imagens de STM obtidas *ex-situ* com resolução de 250 x 250 nm para os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn. 49

Figura 11: Voltamogramas cíclicos da Pt policristalina e dos intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em solução de H_2SO_4 0,15 M, 20 ciclos, a temperatura ambiente. v = 50 mV s^{-1}. Densidade de corrente referente à área ativa da superfície. 51

Figura 12: Curvas de calibração obtidas pelos ensaios de Espectroscopia de Absorção Atômica para (a) Mn, (b) Sb e (c) Sn. 54

Figura 13: Voltamogramas cíclicos para a oxidação do metanol sobre a Pt policristalina e os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em solução de CH_3OH 0,15 M + H_2SO_4 0,15 M, 20 ciclos, a temperatura ambiente. v = 20 mV/s.

Densidade de corrente referente à área ativa da superfície. 57

Figura 14: Varredura positiva do 20° ciclo dos voltamogramas para a Pt policristalina, PtMn, PtSb e PtSn. 59

Figura 15: Cronoamperogramas do processo da reação do metanol sobre a Pt e intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em solução de H_2SO_4 0,15 M + CH_3OH 0,15 M, a temperatura ambiente. 62

Figura 16: Cronoamperogramas obtidos para valores próximos de potenciais para o eletrodo de Pt policristalina, PtMn, PtSb e PtSn. 63

Figura 17: Comparação entre a varredura positiva da voltametria cíclica (-) e a densidade de corrente obtida nos cronoamperogramas (■) para o processo da reação do metanol sobre a Pt policristalina e intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em solução de CH_3OH 0,15 M + H_2SO_4 0,15 M, à temperatura ambiente. Densidade de corrente referente à área ativa da superfície. 64

Figura 18: Curvas de Tafel (E vs. ln i) para o processo da reação do metanol para a Pt policristalina e para os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em solução de CH_3OH 0,15 M e H_2SO_4 0,15 M. 67

Figura 19: Curvas de densidade de corrente versus potencial para o processo da reação do metanol obtida da cronoamperometria e os diagramas de Nyquist correspondente a alguns potenciais obtidos para o processo da reação do metanol para a Pt policristalina e para os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em solução de CH_3OH 0,20M e H_2SO_4 0,50M. 71

Figura 20: Espectros de EIE obtidos para o processo da reação do metanol para a Pt policristalina em solução de CH_3OH 0,20M e H_2SO_4 0,50M. 72

Figura 21: Espectros de EIE obtidos para o processo da reação do metanol para a fase intermetálica PtMn em solução de CH_3OH 0,20M e H_2SO_4 0,50M. 74

Figura 22: Espectros de EIE obtidos para o processo da reação do metanol para a fase intermetálica PtSb em solução de CH_3OH 0,20M e H_2SO_4 0,50M..... 76

Figura 23: Espectros de EIE obtidos do processo da reação do metanol para a fase intermetálica PtSn em solução de CH_3OH 0,20M e H_2SO_4 0,50M. 79

Figura 24: Diagrama de Bode em diferentes potenciais obtido para processo da reação do metanol para o eletrodo da Pt policristalina, PtMn, PtSb e PtSn em solução de CH_3OH 0,20M e H_2SO_4 0,50M. 80

Figura 25: Diagrama de Nyquist com a curva teórica sobreposta a curva experimental obtido para o processo da reação do metanol para a Pt policristalina e para os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn como forma representativa dos demais potenciais. 82

Figura 26: Circuitos elétricos equivalentes obtidos dos espectros de EIE para o processo da reação do metanol para a Pt policristalina e para os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em solução de CH_3OH 0,20M e H_2SO_4 0,50M. 83

Figura 27: Gráficos da densidade de corrente obtido da técnica de cronoamperometria e valores de $1/R_{ct}$ obtido da técnica de EIE *versus* potencial dos eletrodos de Pt, PtMn, PtSb e PtSn em solução de CH_3OH 0,20M e H_2SO_4 0,50M, à temperatura ambiente. 85

Figura 28: Gráficos do elemento de fase constante, resistência da transferência de carga versus potencial e varredura positiva do voltamograma cíclico dos eletrodos de Pt, PtMn, PtSb e PtSn em solução de CH_3OH 0,20 M e H_2SO_4 0,50 M, à temperatura ambiente. 87

Figura 29: Curvas de Tafel (E vs. ln (R_{ct}^{-1}/cm^2)) para o processo da reação do metanol para a Pt policristalina e para os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em solução de CH_3OH 0,20 M e H_2SO_4 0,50 M. 88

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Parâmetros cristalográficos obtidos a partir da comparação dos difratogramas dos materiais sintetizados e dados da literatura. 43

Tabela 02: Distâncias interatômicas nas fases intermetálicas ordenadas. 44

Tabela 03: Composição atômica obtida a partir da análise de EDX dos materiais preparados. 45

Tabela 04: Rugosidade obtida para superfície dos intermetálicos. 50

Tabela 05: Potenciais do início do patamar de oxidação (E_{ox}) e densidades de corrente(i) obtidos do ensaio de VC para o eletrodo de Pt e para os materiais intermetálicos em solução de H_2SO_4 0,15 M. 53

Tabela 06: Resultados das análises de Espectroscopia de Absorção Atômica. 55

Tabela 07: Parâmetros eletroquímicos da oxidação do metanol obtidos por voltametria cíclica (varredura positiva), após 20 ciclos, sobre as superfícies de Pt e Pt-M (M= Mn, Sb e Sn) em solução de CH_3OH 0,15 M + H_2SO_4 0,15 M. 60

Tabela 08: Parâmetros eletroquímicos obtidos da voltametria cíclica e cronoamperometria para o processo da reação do metanol para a superfície da Pt policristalina e os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em solução de H_2SO_4 0,15M e CH_3OH 0,15M. 65

Tabela 09: Análise cinética da reação da oxidação de metanol para a técnica de cronoamperometria obtida para a Pt policristalina e para as fases intermetálicos ordenadas PtMn, PtSb e PtSn em ácido sulfúrico, à temperatura ambiente. 68

Tabela 10: Circuito equivalente obtido para o processo da reação do metanol para a Pt policristalina e para os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em diferentes regiões de potenciais da varredura positiva da voltametria cíclica. 84

Tabela 11: Análise cinética da reação da oxidação de metanol para a técnica de EIE e cronoamperometria obtida para a Pt policristalina e para as fases intermetálicos ordenadas PtMn, PtSb e PtSn em ácido sulfúrico, à temperatura ambiente. 89

LISTA DE ABREVIATURAS

DMFC	Célula a Combustível de Metanol Direto
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ac	Corrente alternada
DRX	Difração de Raios X
DEMS	Espectrometria de Massa Eletroquímica Diferencial
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X
RDE	Eletrodo de Disco Rotatório
MEV-EDX	Microscopia Eletrônica de Varredura com Análise de Superfície por Espectrometria de Difração de Elétrons por Energia Dispersiva
STM	Microscopia de Tunelamento de Elétrons
ppm	Parte por milhão
VC	Voltametria Cíclica
PIO	Potencial de início de oxidação
dc	Corrente contínua
Hz	Hertz
PEMFC	Célula a Combustível de Membrana Polimérica Condutora de Prótons

LISTA DE SÍMBOLOS

ω	freqüência angular da perturbação $\omega = 2\pi f$
t	tempo
E	potencial
f	fequência
I	corrente
ϕ	diferença de fase
Z	impedância total do sistema
Z'' ou Z_{im}	impedância parte imaginária
Z´ ou Z_{re}	impedância parte real (Z_{re})
φ	ângulo de fase
IZI	módulo da impedância total do sistema
R_s ou R_Ω	resistência da solução
R_{ct}	resistência da transferência de carga
C_{dc}	capacitância da dupla camada elétrica
Z_w	impedância de Warburg
i	densidade de corrente
E_{ox}	potencial de oxidação
i_p	densidade de corrente de pico
E_p	potencial de corrente de pico
s	segundos
C_{ads}	capacitância de adsorção
b	coeficiente angular de Tafel
i_0	densidade de corrente de troca
Im	parte imaginária

Re	parte real
Ω	ohm
R_{ct}^{-1}	inverso da resistência de transferência de carga
F	Constante Faraday

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 17

1.1 Motivação do trabalho..... 17
1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) 20
1.3 Revisão Bibliográfica 26
1.3.1 Metanol 27
1.3.2 Intermetálicos..... 30

2 OBJETIVOS 33

3 EXPERIMENTAL 34

3.1 Obtenção das Fases Intermetálicas Ordenadas 34
3.2 Caracterização das Fases Intermetálicas Ordenadas 37
3.3 Preparação dos Eletrodos de Pt-M 38
3.4 Célula Eletroquímica e Eletrodos 39
3.5 Técnicas Eletroquímicas 40
3.5.1 Voltametria Cíclica (VC) 40
3.5.2 Cronoamperometria 40
3.5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica 41

4 RESULTADOS e DISCUSSÃO 43

4.1 Caracterização das Fases Intermetálicas Ordenadas..... 43
4.2 Cálculo da Área Ativa 47
4.3 Caracterização Eletroquímica 50
4.4 Técnicas Eletroquímicas 55
4.4.1 Voltametria Cíclica 55
4.4.2 Cronoamperometria 61
4.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica 70

5 CONCLUSÕES 94

6 REFERÊNCIAS 96

7 TRABALHOS FUTUROS..... 102

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação do trabalho

O Brasil, atualmente, possui um sistema de produção de energia elétrica quase que exclusivamente baseado na energia hidrelétrica devido a rica bacia hidrográfica que ele apresenta. Outras usinas em menor percentual de operação são as usinas termelétricas, termonuclear e as eolioelétricas. As formas de geração de energia tem se mostrado um grande problema ambiental e principalmente econômico visto que o aumento populacional e o crescimento do setor industrial e tecnológico verificado nas últimas décadas tem exigido uma maior demanda energética. A eletricidade como um bem de consumo é essencial não apenas como recurso doméstico de acesso à informação, como no caso dos computadores e acesso a internet, mas também de acesso a hospitais e serviços de emergência em um país. Sabe-se que há grande desperdício nas redes de transmissão, problemas de desalojamento populacional na implantação de usinas hidrelétricas, modificações de relevo, emissão de poluentes pela queima de combustíveis fósseis (ÂNGELO, 2002; PINTO, 2007) no caso das usinas termelétricas, produção dos rejeitos nucleares que podem contaminar o meio ambiente no caso das usinas termonucleares e as usinas eolioelétricas são ecologicamente aceitável e desejável, mas apresentam algumas limitações como, por exemplo; a necessidade de regiões que apresentam fortes ventos. Neste sentido há real necessidade de produzir eletricidade de forma menos cara e mais eficiente, mas que também, gere o mínimo impacto sócio-ambiental.

Uma alternativa altamente promissora de elevada eficiência e principalmente ecologicamente correta são as células a combustível. Célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que converte continuamente energia química de um combustível diretamente em energia elétrica e térmica, num processo espontâneo, pelo consumo de um comburente (O_2), de maneira mais ecológica e eficiente (SCACHETTI, 2007).

As células a combustível são classificadas segundo o tipo de eletrólito utilizado e consequentemente a sua temperatura de operação. Dentre elas se

destacam as Células a Combustível Alcalina (AFC), Células a Combustível de Membrana Polimérica Trocadora de Prótons (PEMFC), Célula Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC), Célula a Combustível de Carbonato Fundido (MCFC) e as Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) (WENDT et al., 2002).

A Célula a Combustível de Metanol Direto (DMFC) é uma variação da PEMFC na qual o metanol é aplicado diretamente no eletrodo da célula sem a necessidade de reforma do combustível para se ter o hidrogênio puro, não requerendo um reformador externo. Além disso, o metanol é uma opção atrativa de combustível porque pode ser produzido do gás natural ou de fontes renováveis da biomassa (ANTONIASSI, 2006).

A reação de oxidação do metanol foi o assunto de uma larga quantidade de estudos no passado (WIECKOWSKI e SOBKOWSKI, 1975; BREITER, 1969). Trabalhos anteriores revelaram um mecanismo de reação complexo (BAGOTZKI e VASSILEIV, 1967; BREITER, 1967; BAGOTZKI et al., 1977) apontando a eletrocatálise da oxidação do metanol como uma difícil tarefa na realização em uma célula a combustível de oxidação direta de metanol (VIELSTICH et al., 2003). Nesse contexto, a utilização prática do metanol como combustível em células a combustíveis ainda está limitada pela complexidade e dificuldade de estudar sua reação de oxidação. É importante salientar que a sua oxidação também apresenta problemas, que ainda não foram satisfatoriamente solucionados (BOCKRIS e WHITE et al. 2001) referentes à sucessiva desidrogenação da molécula de metanol (LIPKOWSKI e ROSS, 1998) e na identificação dos intermediários formados que podem ocupar de 1-3 sítios de platina (BATISTA et al., 2003) que podem causar a passivação da superfície eletródica (BOCKRIS et al., 1992). Outro fator seria a identificação de um intermediário ainda não adequadamente caracterizado, responsável pela oxidação direta do CO a CO_2 (LIPKOWSKI e ROSS, 1998). Fatos novos relativos ao mecanismo de duplo-caminho na reação de oxidação do metanol, foram relatados por Batista et al. (2003), a partir de estudos sobre a superfície de Pt (111) em soluções 1 M de CH_3OH e 0,1 M de $HClO_4$ ou 0,5 M de H_2SO_4. Os resultados mostraram que a oxidação eletroquímica do metanol sobre Pt (111) acontece por caminhos paralelos que formam HCHO, CO_2 e HCOOH e que os rendimentos destes produtos dependem fortemente da natureza do eletrólito suporte. A formação de CO_2 acontece pelo intermediário CO_{ad} seguindo um mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Supõe-se que o formaldeído seja formado

por um caminho paralelo tendo o íon CH_3O^- como um intermediário adsorvido e que a adsorção de íons sulfato compete com a adsorção de metanol. A adsorção de íons sulfato em Pt (111) é bastante forte e ocorre em potenciais menos positivos, entre 0,35 V a 0,50 V vs. ERH, quando comparado com a adsorção dos íons perclorato que ocorre em potenciais mais positivos, entre 0,6 e 0,8 V vs. ERH. Nessa região de potenciais que ocorre a adsorção de íons sulfato o metanol deve competir com sulfato por sítios de adsorção, sendo assim, as características de adsorção do composto orgânico sobre a superfície eletródica e posterior etapa de transferência eletrônica pode ser drasticamente alterada devido ao ânion. A diminuição da densidade de corrente na presença de íons sulfato adsorvidos foi relacionada à inibição do caminho de CO_{ad} para o qual adsorção de metanol requer vários sítios de Pt. Outro fator importante que deve ser levado em consideração, é que concentrações altas do composto orgânico, nesse caso metanol, podem influenciar e até alterar o mecanismo de reação devido a maiores concentrações de intermediários formados.

Como intermediário/produto da reação, o CO identificado como o agente bloqueador da superfície eletródica pela sua adsorção irreversível sobre a superfície da platina diminui conseqüentemente a eficiência da oxidação do metanol. Uma configuração de adsorção linear de CO facilitaria a posterior oxidação da espécie, quando comparada com uma configuração em ponte (com a participação de dois sítios vizinhos), que estabilizaria a estrutura da espécie e, conseqüentemente, o bloqueio dos sítios ativos superficiais (WASMUS e KUVER, 1999).

Nos últimos anos têm surgido estudos para o desenvolvimento de eletrocatalisadores, com o propósito de serem utilizados como ânodos que favoreçam a oxidação direta do combustível orgânico a CO_2 e que sejam menos susceptíveis ao envenenamento por intermediários e produtos da reação de oxidação desses compostos orgânicos. A geração de intermediários fortemente adsorvidos, por exemplo, CO_{ads}, produzido durante o processo de oxidação, é um fator que limita a utilização da Pt como um eletrocatalisador (OLIVEIRA et al., 2005). Um maior esforço está sendo dirigido para o desenvolvimento desses eletrocatalisadores mais ativos e menos susceptível ao envenenamento por intermediários de reação pela adição de outros metais em Pt para formar ligas de platina binária e quaternária tais como Ru, Os, Ir, Sn, Pd, W e Mo (ZHANG e XIA, 2006). Com a adição de um segundo metal não só se reduz o uso da platina que

apresenta um custo elevado, mas também pode aumentar a atividade do catalisador na oxidação dos compostos orgânicos, devido à geração de espécies oxigenadas em potenciais menos positivo que para a Pt pura.

Com a finalidade de se transpor tais limitações mecanísticas das reações ocorrendo sobre superfícies da platina, uma das tendências do momento refere-se ao desenvolvimento e aprimoramento de fases intermetálicas ordenadas, estáveis, compostas por platina e outros metais de transição, que apresentem uma maior estabilidade físico-química e, também se constitua em uma apropriada ferramenta para estudo das reações eletródicas envolvidas em células a combustível (WETBROSK, 1967; CASADO-RIVERA et al., 2003). Fases intermetálicas ordenadas diferem conceitualmente de ligas metálicas por apresentarem menor possibilidade de segregação de componentes e variação da propriedade eletrocatalítica; e por apresentarem estrutura cristalina, e conseqüentemente, densidade eletrônica, distinta dos metais participantes. Esses metais componentes da fase intermetálica são escolhidos devido à possibilidade de apresentarem um sinergismo entre as excelentes características de adsorção da molécula do combustível pelos sítios da platina e a formação de espécies oxigenadas (adsorção de molécula de água) em potenciais menos anódicos que a platina (disponibilizando estas espécies com menor sobrepotencial anódico, e facilitando, desta forma, a oxidação completa do combustível a CO_2). Uma outra característica não menos importante destes materiais é que a configuração estrutural dos sítios superficiais pode vir a impedir a adsorção irreversível da molécula de CO devido à distância aumentada dos sítios de Pt.

1.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A técnica de EIE é um método poderoso para estudar mecanismo de reação (SELAND et al., 2006; HARRINGTON e VAN DEN DRIESSCHE, 2004; MACDONALD, 2006) visto que pode fornecer informações cinéticas como a velocidade intrínseca de cada etapa mecanística da reação e informações sobre a etapa determinante da velocidade.

O princípio da EIE consiste em colocar a amostra do material sob investigação entre dois eletrodos, aplicar uma perturbação do sistema que é feita mediante a aplicação de um potencial contínuo (potencial central aplicado) sobre a qual é superimposta uma variação senoidal de potencial com pequena amplitude. Este método de aplicação do potencial possibilita que o sistema seja perturbado empregando poucos milivolts, de forma a tornar possível a investigação de fenômenos eletroquímicos próximos ao estado de equilíbrio (DAMOS et al., 2004). Como é uma técnica de estado estacionário a resposta da aplicação de um pequeno sinal de potencial alternado (ac), feita em uma ampla faixa de freqüências, possibilita diferenciar processos com tempos característicos distintos, que na maioria das técnicas tradicionais eletroquímicas seriam vistos como contribuições simultâneas á resposta total (CARVALHO et al., 2006), como as contribuições individuais da resistência de transferência de carga da interface que pode ser observada entre baixas freqüências e altas frequências e as resistências do transporte de massa na superfície do catalisador que pode ser observada em baixas frequências (YUAN et al., 2006).

Se um potencial é aplicado em uma célula eletroquímica, uma corrente é gerada e flui pela célula com um valor determinado pelos mecanismos da reação que ocorrem na superfície do material eletródico, ou seja, pela formação de espécies químicas novas como resultado do movimento de íons pelo eletrólito que são causados pela diferença de potencial aplicado (COGGER e EVANS, 1999). Se uma variação senoidal de potencial com pequena amplitude for aplicado no sistema eletroquímico para uma faixa de freqüência ω e sabendo que este varia com o tempo *t* em um circuito de corrente alternada (WOLYNEC, 2003) então ele será:

$$E(t) = E_0 \operatorname{sen}(\omega t) \qquad (1)$$

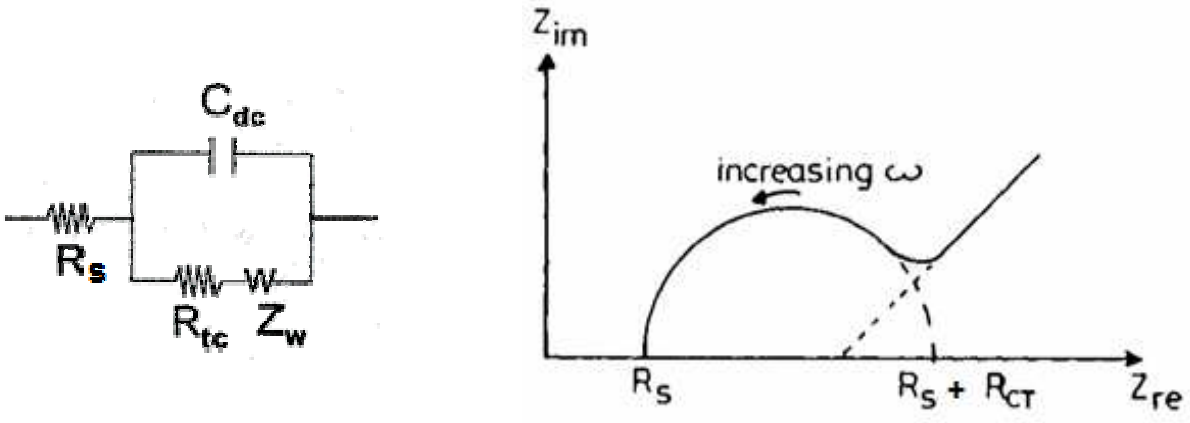
onde E_0 é o potencial do sinal alternado, ω é a freqüência angular ($\omega = 2\pi f$), sendo *f* a freqüência com que a potencial alternado oscila, normalmente medida em Hertz (Hz). O ω é expresso em radianos. A resposta a essa perturbação aplicada é a corrente I(t) dada por

$$I(t) = i_0 \operatorname{sen}(\omega t + \Phi) \quad (2)$$

sendo i_0 a amplitude da corrente, Φ a diferença de fase entre a voltagem e a corrente. A relação entre o potencial aplicado e o fluxo de corrente é conhecido como impedância (COGGER e EVANS, 1999; BRETT e BRETT, 1993) dado por

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)} \quad (3)$$

Os resultados de EIE são geralmente representados pelos diagramas de Nyquist e Bode como representados na Figura 01b e 02, respectivamente. O diagrama de Nyquist apresenta a parte imaginária (Z") em função da parte real (Z'), sendo a parte Z' correspondente aos valores de resistência colocada no eixo horizontal e a parte Z" correspondente aos valores de reatâncias indutivas e capacitivas colocada no eixo vertical, enquanto o diagrama de Bode representa a impedância total do sistema (Z) e o ângulo de fase (φ), ambos em função da frequência. As representações de log |Z| (|Z| - módulo da impedância) e φ versus log ω, chamadas de curvas de Bode (Figura 02), são de grande importância para a interpretação de dados provenientes da EIE, pois as informações obtidas a partir destes gráficos podem ser complementares às obtidas no diagrama de Nyquist (DAMOS et al., 2004).



(a) (b)

Figura 01: Exemplos de (a) circuito elétrico e (b) diagrama de Nyquist referente ao circuito elétrico em (a) (CHRISTENSEN e HAMNETT, 1994).

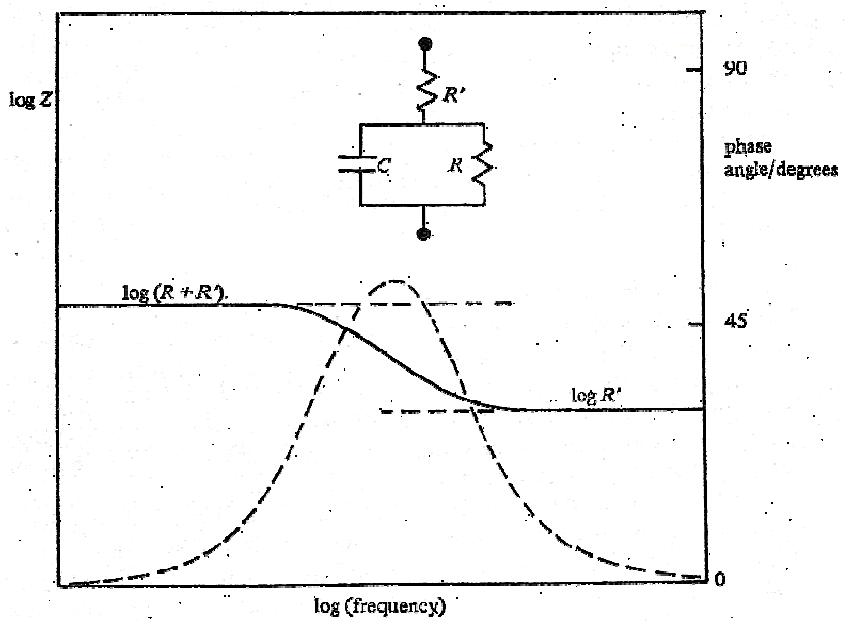
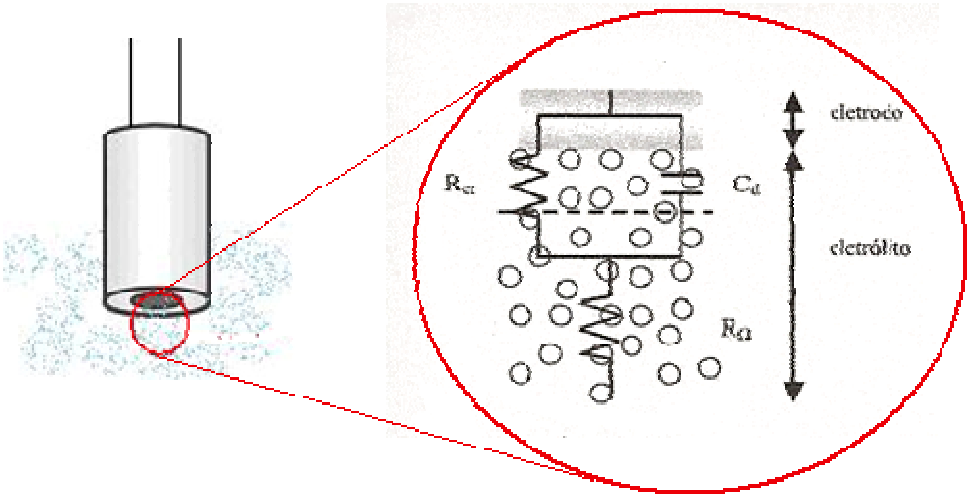


Figura 02: Representação de um diagrama de Bode como exemplificação correspondente a um circuito com três elementos em série e paralelo (GREEF et al, 1990).

Normalmente, o procedimento mais usual é o ajuste dos dados experimentais obtidos a um circuito equivalente, com o objetivo de obter capacitores, resistores ou outros elementos, ou preferivelmente usar a teoria para extrair parâmetros cinéticos (HARRINGTON e VAN DEN DRIESSCHE, 2004). O ajuste dos dados experimentais pelos circuitos elétricos pré-definidos fornece informações como, por exemplo, a resistência da solução (R_s ou R_Ω), resistência da transferência

de carga (R_{ct}) e a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dc}) (CARVALHO, 2008). O circuito elétrico representado na Figura 01a é conhecido como circuito de Randles, onde podemos encontrar alguns parâmetros elétricos como a impedância de Warburg (Z_w) que representa um tipo de resistência à transferência de massa, R_s, C_{dc} e R_{ct}. A Figura 01b mostra um espectro de impedância representando o circuito de Randles. A região de alta frequência está associada com a resistência da solução eletrolítica, R_s. Na região de baixas freqüências são observados os processos de transporte de massa por difusão de íons. A região entre baixas frequências e altas frequências está associada com a resistência de transferência de carga na interface, R_{ct} (CARVALHO et al., 2006). Na curva de Bode (Figura 02) é possível obter em baixas frequências informações sobre o ângulo de fase de cada espectro que pode ser negativo característico de comportamento indutivo ou maior que 90° característico de R_{ct} negativo.

Uma equivalência típica entre um circuito equivalente e um sistema eletroquímico é apresentado na Figura 03. O comportamento similar da dupla camada elétrica a um capacitor de placas paralelas (modelo de Helmholtz) e a resistência à transferência de carga na interface eletrodo/solução a um resistor possibilita uma representação da interface por uma associação em paralelo entre um resistor (R_{ct}) e um capacitor (C_d), devido à contribuição dos processos faradáicos e capacitivos. Uma vez que a corrente que passa na interface eletrodo/solução é conduzida pelos íons em solução, o efeito resistivo na solução sobre a migração dos íons é representado por uma resistência R_s ou R_Ω (DAMOS et al. 2004).



(a) (b)

Figura 03: (a) Eletrodo de trabalho e (b) diagrama esquemático de um circuito Randles superimposto à interface eletrodo/eletrólito (DAMOS et al., 2004).

Existem poucos estudos de EIE na oxidação de metanol e muito desses estudos são realizados em células a combustível reais e não tem como objetivo principal assuntos mecanísticos (SELAND et al., 2006). Então, a investigação desses mecanismos de reação para se obter informações a respeito da influência do eletrocatalisador sobre as etapas mecanísticas são ainda importantes para o desenvolvimento de eletrocatalisadores mais eficientes. Portanto, há um continuado interesse na oxidação eletroquímica de álcoois, especialmente metanol (OTOMO et al., 2004) uma vez que seu mecanismo de reação é mais simples comparado com outras moléculas orgânicas (FREITAS et al., 2009) além de ser um combustível líquido de fácil armazenamento produzido do óleo, gás natural, carvão ou biomassa (LIMA et al., 2001).

Em um estudo recente, realizado por Seland et al. (2006) para estudar o mecanismo da oxidação do metanol em eletrodos de Pt utilizando a técnica de EIE e voltametria ac, foram observados comportamento indutivo e tempo de relaxação negativo atribuído ao comportamento de crescimento e nucleação. O passo de taxa determinante foi proposto por ser a reação de CO_{ads} e OH_{ads} na extremidade de ilhas OH_{ads}. Os resultados de Schell (1998) mostraram que o modelo da oxidação do metanol são consistentes com a idéia que o intermediário monóxido de carbono ligado a superfície, PtCO, reage com água em potenciais menos positivo e reage com radicais hidroxilas ligado a superfície, PtOH, em potenciais mais positivos.

Melnick e Palmore (2001a) utilizaram à técnica de EIE na análise da oxidação de metanol em eletrodo de Pt policristalina na presença de solução de ácido sulfúrico. Os resultados obtidos demonstraram a presença de cinco regiões de potenciais diferentes entre 40 e 800 mV vs. ERH onde ocorre mudança no mecanismo da oxidação eletroquímica do metanol. As mudanças mecanísticas são interpretadas como sendo devido à presença de espécies contendo oxigênio com reatividades diferentes em diferentes potenciais. Otomo et al. (2004) investigaram a oxidação eletroquímica do 2-propanol e metanol em um catalisador de Pt/C utilizando a técnica de EIE em solução de ácido sulfúrico em uma variedade de temperaturas entre 303 e 353K. Os espectros de impedância apresentaram semicírculos com volta indutiva no fim de baixa freqüência para ambos os álcoois nos potenciais entre 600 e 750 mV.

Considerando-se que não é de nosso conhecimento algum estudo realizado para a investigação dessa reação sobre os intermetálicos com a técnica de EIE, propõe-se, como escopo desse estudo aprofundar os estudos da oxidação do metanol com a técnica de EIE pelo fato de ser uma molécula mais simples quando comparada a outras moléculas orgânicas e avaliar a aplicabilidade dessa técnica sobre fases intermetálicas ordenadas e estáveis Pt-M (M = Mn, Sb e Sn). Esse estudo é inovador e de grande importância visto que os resultados obtidos pela técnica de EIE comparado as outras técnicas eletroquímicas podem fornecer informações importantes sobre o mecanismo da reação de oxidação do metanol sobre a superfície da Pt e das fases intermetálicas ordenadas que podem ser considerados materiais promissores para serem utilizados como ânodo em um sistema eletroquímico.

1.3 Revisão Bibliográfica

A revisão dos trabalhos apresentada a seguir, se restringe a poucos trabalhos encontrados na literatura sobre a investigação dos aspectos mecanísticos da reação de oxidação do metanol utilizando a técnica de EIE e também poucos

estudos de interesse sobre a avaliação do desempenho catalítico de fases intermetálicas ordenadas frente à oxidação de combustíveis.

1.3.1 Metanol

A maioria dos trabalhos descritos na literatura que estudam os aspectos mecanísticos da oxidação eletroquímica do metanol pela técnica de EIE, concentra-se nos últimos anos, já que o número de trabalhos publicados utilizando essa técnica aumentou dramaticamente durante os últimos 10 anos.

Melnick e Palmore (2001a) estudaram a oxidação do metanol em eletrodo de Pt policristalina em solução de 0,5 M H_2SO_4 + 0,5 M CH_3OH utilizando a técnica de EIE. Foram obtidos alguns parâmetros como o inverso da resistência da transferência de carga, inverso da resistência de recobrimento, inverso da resistência faradáica e o tempo de relaxação de recobrimento em função do potencial onde indicaram mudança no mecanismo para a oxidação eletroquímica do metanol. Cinco regiões de potenciais entre 40 e 800 mV apresentaram uma mudança do mecanismo de reação. Na região de potenciais mais baixo, 40 a 200 mV vs. ERH, uma fonte de oxigênio reativo é ausente, e entretanto, nesses potenciais ocorre a formação de produtos da adsorção do metanol, mas não são oxidados. Nas outras quatro regiões de potenciais entre 200-800 mV vs. ERH há a hipótese da formação de quatro diferentes espécies que contém oxigênio, cada uma pertencendo a uma região de potencial específica o que pode facilitar a completa oxidação do metanol.

Outro trabalho realizado por Melnick e Palmore (2001b) estudaram a oxidação eletroquímica do metanol em solução de 0,5 M H_2SO_4 + 0,5 M CH_3OH no eletrodo de Pt policristalina utilizando a dependência do tempo para a técnica de EIE. A técnica foi realizada na região de potenciais entre 200 a 750 mV para três tempos de reação 691 a 727s, 3429 a 3935 s e 6640 a 7545 s. Os quatro parâmetros obtidos como o inverso da resistência de transferência de carga, inverso da resistência de recobrimento, inverso da resistência faradáica e o tempo de relaxação de recobrimento em função do potencial e tempo de reação também

indicaram uma mudança no mecanismo para a oxidação eletroquímica do metanol nos potenciais 370 mV, 590 mV e 650 mV.

Otomo et al. (2004) estudaram a oxidação eletroquímica do 2-propanol e metanol em um catalisador de Pt/C pela técnica de EIE em solução de 1 M H_2SO_4 + 2 M CH_3OH em uma região de potencial entre 350 a 750 mV vs. ERH e uma variedade de temperaturas entre 303 e 353K. Verificaram que o espectro de impedância do 2-propanol é muito similar aquele do metanol. Foram observados semicírculos com volta indutiva no fim de baixas freqüências em potenciais entre 600 e 750 mV para o 2-propanol em temperaturas mais altas que 313K, e para o metanol em todas as medidas de temperatura (303, 313, 333 e 353K), o que sugere que os passos determinantes da oxidação eletroquímica de intermediários adsorvidos em platina deve estar envolvida nesses processos de reação. O valor do inverso do tempo de relaxação do metanol e do 2-propanol foram comparados, sugerindo que a reação para intermediários adsorvidos do 2-propanol é mais lento que para o metanol. A mesma comparação foi realizada para os valores do inverso da resistência de transferência de carga indicando que o processo de reação é ativado com o aumento do potencial até 650 mV e em potenciais mais altos é considerado a formação de espécies que contém oxigênio na superfície da Pt que podem impedir a adsorção das moléculas de álcoois.

Wu et al. (2004) relatam o estudo da atividade da oxidação eletroquímica do metanol em catalisadores de PtRu/C em solução 0,5 M CH_3OH + 0,5 M H_2SO_4. Análise termogravimétrica e difração de raio-x (DRX) foram usados para caracterizar o estado redox do PtRu/C depois de diferentes polarização eletroquímica. A atividade da oxidação eletroquímica do metanol foi analisada por voltametria cíclica (VC), EIE e comportamento de Tafel. O comportamento desse material na técnica de EIE e o declive de Tafel em diferentes regiões de potenciais também revelam uma mudança no mecanismo e da etapa determinante da velocidade com o aumento do potencial. A análise cinética de Tafel e EIE também revelam que em baixos potenciais a primeira transferência eletrônica da ligação C-H da molécula de CH_3OH é a etapa determinante. Entretanto, em potenciais mais altos, a reação de oxidação do intermediário CO_{ads} se torna a etapa determinante da reação.

Seland et al. (2006), estudaram a oxidação do metanol em superfície de platina utilizando a técnica de impedância potenciodinâmica em solução de 0,25 M CH_3OH + 0,5 M H_2SO_4. Os resultados mostraram um processo de relaxamento

devido à adsorção, nos parâmetros da dupla-camada e transferência de carga. A dependência da resistência de transferência de carga com o potencial, na parte ascendente do pico de oxidação, indicou a ocorrência de uma única transferência de elétron, assumida pela reação de OH_{ads} e CO_{ads} na extremidade de ilhas OH. O restante da superfície estaria coberto por CO, de forma que só um simples recobrimento por OH é requerido para descrever o estado da superfície e da cinética. A liberação dos sítios de reação é seguida por uma competição desse sítio por OH_{ads} e CO_{ads} da água e do metanol, respectivamente. Exatamente antes do pico uma segunda região indicou crescimento de ilhas de óxido de Pt, e isto foi seguido por inibição da corrente de oxidação do metanol pelo óxido.

Wang et al. (2009) estudaram a oxidação eletroquímica do metanol e ácido fórmico em catalisadores de Pt/C em meio H_2SO_4 0,5 M utilizando a técnica de VC, cronoamperometria e EIE. As medidas eletroquímicas mostraram que a atividade do Pt/C para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico é mais alta que para a oxidação eletroquímica do metanol. Para a técnica de EIE a oxidação eletroquímica do metanol e ácido fórmico em vários potenciais de polarização mostraram diferentes comportamentos de impedância. Os autores assumiram que as etapas determinantes da reação são a desidrogenação do metanol formando CO_{ads} e a desidrogenação do ácido fórmico formando o produto final CO_2, respectivamente, no potencial de 500 mV. A oxidação do CO_{ads} da desidrogenação do metanol se torna a etapa determinante da velocidade devido a formação de espécies OH em Pt/C no potencial de 600 mV. Para a oxidação eletroquímica do ácido fórmico a etapa determinante nesse potencial é a desidratação do ácido fórmico o que é ligeiramente mais lento que a reação do CO_{ads}. Quando o potencial alcança 700 mV, a adsorção e oxidação das moléculas de metanol e ácido fórmico se tornam lentas e difíceis devido aos sítios ativos da superfície do catalisador estar coberto por OH_{ads}.

1.3.2 Intermetálicos

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

Casado-Rivera et al. (2003) avaliaram a atividade eletrocatalítica do intermetálico ordenado PtBi como ânodo na oxidação do ácido fórmico 0,125 M em meio de ácido sulfúrico 0,1 M, utilizando as técnicas de Espectrometria de Massa Eletroquímica Diferencial (DEMS) e Espectroscopia Eletroquímica de Infravermelho com Transformadas de Fourrier (FTIR). Os resultados atestaram a elevada atividade do material na reação de oxidação do orgânico quando comparado à platina, ou seja, o PtBi exibe um aumento no desempenho em relação a densidade de corrente e ao potencial de início da oxidação, além disso, possui menor susceptibilidade ao envenenamento por adsorção irreversível de CO, que é usualmente encontrado como intermediário nas reações de oxidação dos orgânicos. O aumento do desempenho da fase intermetálica ordenada foi designada a fatores eletrônicos e geométricos.

Casado-Rivera et al. (2004) estudaram as atividades eletrocatalíticas de várias fases intermetálicas ordenadas (PtBi, $PtBi_2$, PtPb, PtIn, $PtIn_2$, Pt_3In_7, $PtSn_2$, $PtSn_4$, PtSb, PdBi, PdSb, etc.) para uma variedade de combustíveis como ácido fórmico, metanol, etanol, ácido acético e etilenoglicol em meio de ácido sulfúrico e/ou perclórico, sendo os resultados comparados ao eletrodo de Pt policristalina. As fases intermetálicas ordenadas PtBi, PtIn, e PtPb mostraram ser os eletrocatalisadores mais promissores para aplicações em células a combustível. PtPb, em particular, mostrou um potencial de início de oxidação 100 mV menos positivo e uma corrente de pico 40 vezes maior que as observadas para Pt no caso da oxidação de metanol. Já para a oxidação do etanol esse mesmo intermetálico apresentou potencial de início de oxidação 250 mV menos positivo e uma corrente de pico cerca de 23 vezes maior também comparado a Pt. A habilidade para controlar as estruturas geométricas e eletrônicas do material eletrocatalítico usando fases intermetálicas

ordenadas mostrou ser uma direção eficiente e promissora na busca de eletrocatalisadores mais eficientes para possível utilização em células a combustível de álcoois.

Zhang e Xia (2006) estudaram a atividade eletrocatalítica do intermetálico ordenado PtSb para a oxidação eletroquímica do metanol em solução de 0,5 M CH_3OH + 0,5 M H_2SO_4. As técnicas de DRX e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) foram usadas para investigar a estrutura cristalina e efeito eletrônico desse material. A oxidação eletroquímica do metanol foi investigada por VC e cronoamperometria e apresentou um efeito catalítico mais promissor que a Pt pura porque exibe um maior desempenho em termos da densidade de corrente e potencial de início da oxidação. Conclui-se deste estudo, que ambos os efeitos, eletrônico e geométrico tem papéis fundamentais no aumento da atividade do PtSb para a oxidação eletrocatalítica de metanol.

Innocente e Ângelo (2006) realizaram um estudo cinético e mecanístico da reação de oxidação de hidrogênio (ROH) sobre Pt policristalina e fases intermetálicas ordenadas PtMn, PtPb, PtSb e PtSn em solução de 0,15 M $HClO_4$, utilizando a técnica de Eletrodo de Disco Rotatório (RDE) e cronoamperometria. O desempenho dos materiais foi avaliado pela densidade de corrente cinética, densidade de corrente de troca e os coeficientes de Tafel. Os intermetálicos PtSb e PtSn apresentaram valores de corrente cinética, respectivamente, 2,1 e 1,3 vezes maiores que o eletrodo de Pt e valores de densidade de corrente de troca de 2,2 e 1,4 vezes maiores que a Pt. O desempenho desses materiais foi atribuído à alteração da densidade eletrônica dos sítios superficiais o que melhora a adsorção das moléculas de hidrogênio na superfície favorecendo a etapa de adsorção (Tafel ou Heyrovsky) no mecanismo da ROH.

A partir da revisão bibliográfica realizada verifica-se um resultado satisfatório da utilização da técnica de EIE demonstrando ser uma técnica eficiente no estudo mecanístico da reação de oxidação do metanol em meio ácido, qualificando-a como uma técnica poderosa para estudar mecanismo de reação frente à oxidação de combustíveis. Os poucos estudos encontrados sobre a avaliação do desempenho catalítico de fases intermetálicas ordenadas frente à oxidação de combustíveis em sistemas eletroquímicos tem mostrado resultados positivos em relação ao metal puro, qualificando-os como materiais promissores para serem utilizados como ânodos em sistemas eletroquímicos. Esse resultado positivo das fases intermetálicas

pode ser atribuído devido à variação das distâncias entre os sítios ativos e da densidade eletrônica superficial que pode interferir na atividade eletrocatalítica dos materiais frente à oxidação de combustíveis orgânicos.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivo avaliar a aplicabilidade da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica no estudo da reação de oxidação de metanol sobre Pt e fases intermetálicas ordenadas Pt-M (M= Mn, Sb e Sn). A técnica de EIE também foi empregada com a finalidade de se obter a etapa determinante da velocidade nas regiões de potenciais estudados, informações de intermediários adsorvidos sobre a superfície dos intermetálicos e estabelecer uma comparação dos dados obtidos pela técnica de EIE e da cronoamperometria visto que ambas as técnicas são de estado estacionário. As técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria foram empregadas com o intuito de avaliar a atividade catalítica dos eletrodos intermetálicos pela análise dos parâmetros eletroquímicos: potencial de início de oxidação, densidade de corrente de pico e potencial de pico de oxidação.

3 EXPERIMENTAL

3.1 Obtenção das Fases Intermetálicas Ordenadas

Os metais M (Mn, Sb e Sn) participantes da fase intermetálica com a platina foram escolhidos por constituírem fases intermetálicas estáveis com a platina (MOFFATT, 1976; MASSALSKI, 1990), por gerarem espécies oxigenadas na superfície eletródica em soluções ácidas a potenciais menos positivos que a platina pura e, por apresentarem um bom desempenho para a oxidação de álcoois em meio ácido quando depositados sobre superfície de Pt.

Os metais puros foram pesados em proporção estequiométrica de 1:1 em porcentagem atômica. Foi utilizado a platina (Alfa Aeasar, 99.9%) em placa, o manganês (Alfa Aeasar, 99,95%) em pó, o antimônio (Aldrich, 99,9999%) granulado e o estanho (Berzog, 99,9%) granulado e as condições experimentais da fusão foram obtidas a partir dos correspondentes diagramas de fase (MOFFATT, 1976; MASSALSKI, 1990) apresentados na Figura 04.

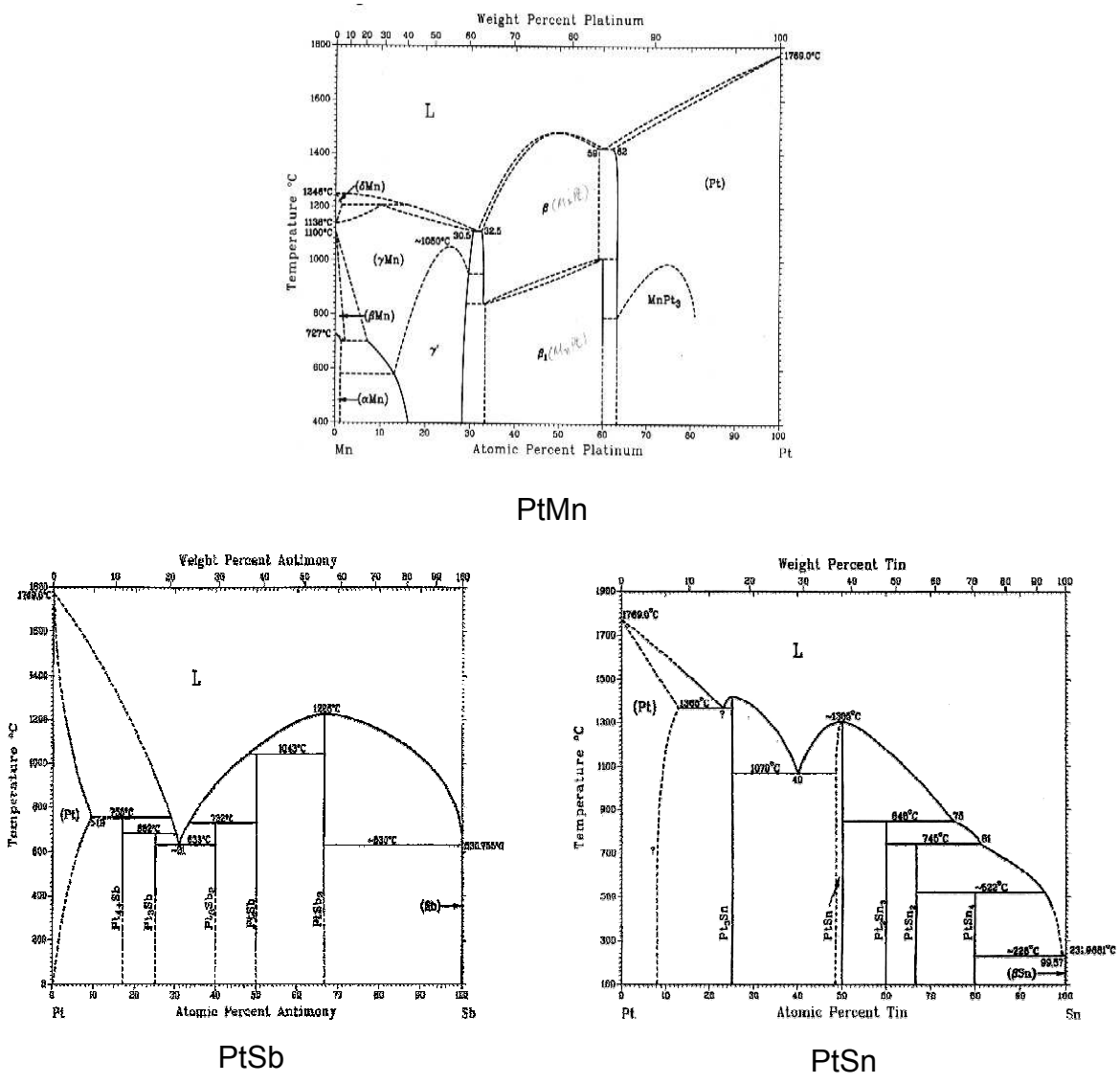
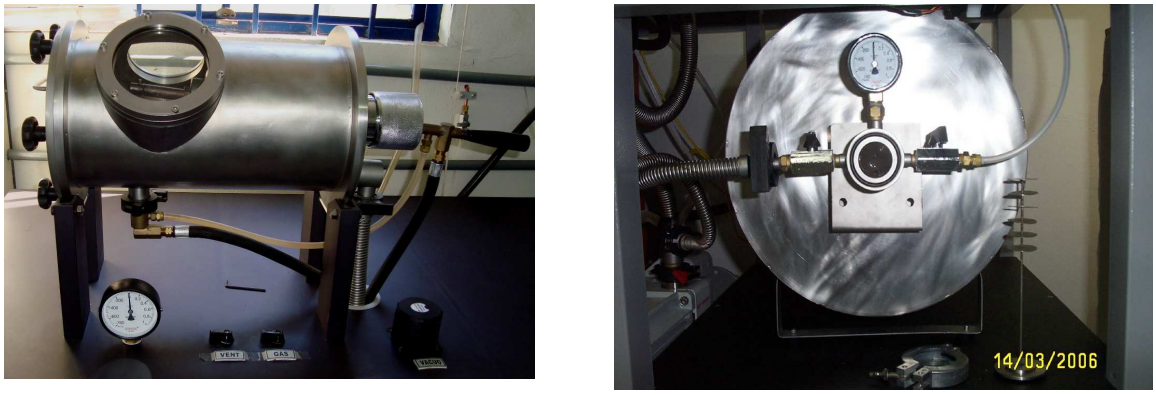


Figura 04: Diagramas de fases para o PtMn, PtSb e PtSn (MASSALSKI, 1990).

Os metais puros foram fundidos primeiramente em Forno a Arco Voltaico (Figura 05a) equipado com eletrodo não consumível de tungstênio, atmosfera inerte controlada por vácuo e injeção de argônio de alta pureza, e, cadinho de cobre refrigerado por fluxo de água. Os lingotes obtidos apresentaram formas irregulares e para adquirirem a forma desejada (cilindro de ≈ 7 mm diâmetro por ≈10 mm de comprimento) para a confecção dos eletrodos, foram refundidos em Forno de Indução (InductoHeat®) em cadinho de Alumina de alta pureza. Após a fusão, os intermetálicos passaram pelo tratamento térmico por 24h em forno resistivo (Figura 05b) na temperatura de estabilização da fase para cada intermetálico, sofrendo um rápido resfriamento no final do processo para manutenção da fase almejada,

processo de têmpera. Todas as etapas foram realizadas sob atmosfera inerte de argônio.



(a) (b)

Figura 05: (a) Forno a arco voltaico e (b) Forno resistivo de tratamento térmico.

A Figura 06 mostra um dos intermetálicos Pt-M formado após o processo descrito acima utilizado para a caracterização das fases intermetálicas.

Figura 06: Amostra do intermetálico PtSn; formato utilizado em todo o processo de caracterização.

A obtenção das fases intermetálicas ordenadas foi realizada por outro membro do Grupo de Eletrocatálise e Reações Superficiais (PINTO et al., 2008) da UNESP de Bauru. A obtenção desses materiais utilizando o método descrito acima é realizada somente no Grupo de Eletrocatálise e Reações Superficiais da Unesp de Bauru.

O uso das fases intermetálicas ordenadas ainda é recente na área da eletrocatálise e ainda são poucos os grupos de pesquisa que adotam esses

materiais em sistemas eletroquímicos. No Brasil, existe o Grupo de Eletrocatálise 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).

3.2 Caracterização das Fases Intermetálicas Ordenadas

As fases intermetálicas ordenadas foram submetidos à caracterização por Difração de Raios-X, pelo Método do Pó, pelo equipamento RINT Ultima X-Ray Difractometer, da Rigaku, utilizando como fonte de radiação um catodo de Cu (λ=1,5406 A), e a média de três varreduras entre os ângulos de 20 a 80^{o}, como registro final. Os corpos de prova também foram submetidos à caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura com Análise de Superfície por Espectrometria de Difração de Elétrons por Energia Dispersiva (MEV-EDX) no equipamento LEO-440 com Detector EDS, Oxford 7060, com resolução de 113 eV, do Instituto de Química de São Carlos, USP. Foram obtidas imagens em diversos graus de aumento, tanto utilizando a técnica de elétrons retroespalhados quanto a técnica de detecção de elétrons secundários, para melhor investigação e análise da superfície do material. As amostras dos intermetálicos também foram submetidas à análise por XPS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, SP). Foram obtidos espectros dos intermetálicos preparados, bem como de todos os componentes puros envolvidos. Anterior à análise de cada amostra, a mesma foi submetida a um processo de limpeza superficial por bombardeamento de íons argônio. Os espectros apresentados foram normalizados em relação à corrente do feixe no momento da aquisição dos dados. As análises basearam-se nos picos referentes aos subníveis $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ da Pt, no material puro e nos intermetálicos,

por estarem presentes em todos os espectros obtidos, sem sobreposições, por apresentarem-se mais bem resolvidos e possibilitarem uma análise mais precisa dos deslocamentos observados. As análises realizadas tiveram como objetivo obter informações a cerca da validade do método de preparação dos intermetálicos desejados, caracterizar a natureza dos materiais obtidos e obter informações a respeito da estrutura e densidade eletrônica superficial dos materiais preparados em relação à Platina. Toda a caracterização dos materiais fundidos foi realizada por outro membro do Grupo de Eletrocatálise e Reações Superficiais (PINTO et al., 2008) da UNESP de Bauru.

3.3 Preparação dos eletrodos de Pt-M

As pastilhas intermetálicas foram cortadas, na forma de cilindros, de aproximadamente 2,0 mm de espessura por 7,0 mm de diâmetro em uma máquina de corte (Isomet® 2000, Buehler, USA) com disco diamantado, embutidas em Teflon®, lixadas e polidas em politriz motorizada. A superfície metálica do eletrodo foi polida com lixa 600 mesh e pasta de diamante (Aratec® 1/4 μ), sendo que após o polimento, as amostras foram limpas em ultra-som por 15 minutos até obtenção de um acabamento especular. Esta configuração de eletrodo, mostrada na Figura 07, é adequada à obtenção dos estudos eletroquímicos pelas técnicas de voltametria cíclica (VC), cronoamperometria e EIE.

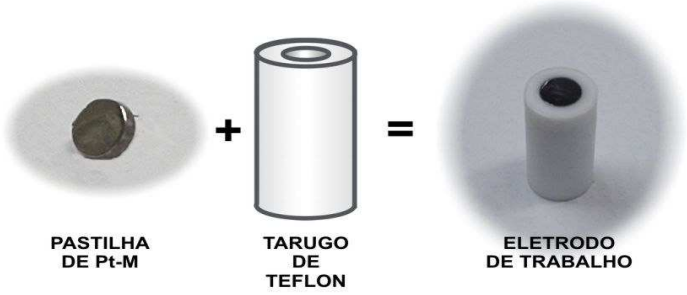


Figura 07: Representação da montagem dos eletrodos intermetálicos.

3.4 Célula eletroquímica e eletrodos

Os experimentos eletroquímicos como VC, cronoamperometria e EIE foram realizados em uma célula de dois compartimentos confeccionada em vidro pyrex, mostrada na Figura 08, previamente lavada com solução de sulfonítrica e com água deionizada (UltraPure Water System – 18MΩcm). Nesta célula em um dos compartimentos foi colocado o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo e no outro compartimento o eletrodo de referência. O eletrodo de trabalho utilizado foi a Pt pura ou as fases intermetálicas, no qual a reação de interesse foi investigada; o eletrodo de referência utilizado foi $Hg/Hg_2SO_4/SO_4^{-2}{}_{(aq)}$ cuja função é a de fornecer um potencial elétrico fixo e definido e o contra eletrodo um fio de platina com alta área superficial, que tem como função de cátodo no sistema eletroquímico. Os potenciais do eletrodo de referência foram convertidos para aquele do eletrodo padrão de hidrogênio (ERH). A Pt e as fases intermetálicas foram polidas com pasta de diamante (granulação 1 e 0,05 μm), de acordo com a necessidade da superfície, para obtenção de um acabamento especular.

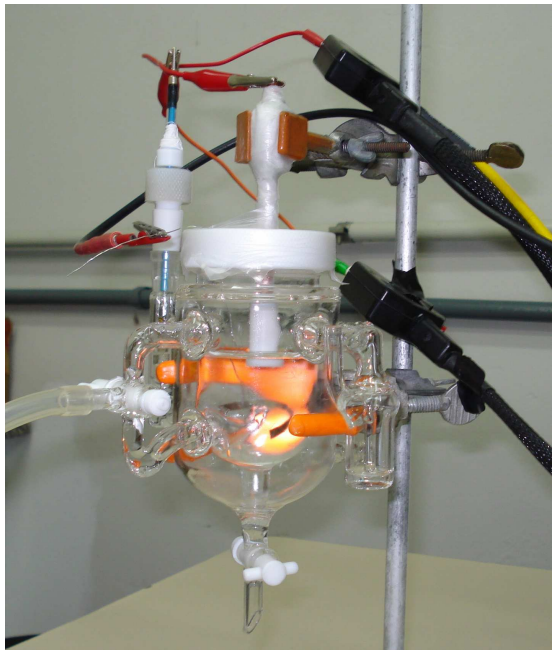


Figura 08: Foto da célula eletroquímica utilizada nos experimentos.

3.5 Técnicas Eletroquímicas

3.5.1 Voltametria Cíclica (VC)

A VC é uma técnica eletroquímica que pode fornecer algumas informações prévias sobre o material eletródico, como a atividade eletrocatalítica e a quantidade de energia mínima necessária para que ocorra a oxidação de um composto orgânico sobre a superfície metálica.

Os estudos de VC foram aplicados para a oxidação do metanol em soluções eletrolíticas de CH_3OH 0,15 M (Merck P.A.) e H_2SO_4 0,15 M (Merck Suprapur 96%) preparadas com água destilada e deionizada (Barnstead®, 18,2 MΩcm) e deaeradas por borbulhamento de gás nitrogênio (White Martins, 5.0) durante trinta minutos para a remoção do oxigênio da solução, sendo que a passagem do gás N_2 foi mantida constante durante todo o experimento sobre a solução. As medidas eletroquímicas foram conduzidas sobre a superfície da Pt pura ou das fases intermetálicas PtMn, PtSb e PtSn. Todos os dados obtidos foram comparados à platina policristalina (Merse, 99.999%) nas mesmas condições experimentais. A técnica eletroquímica foi aplicada com o Potenciostato/Galvanostato EGG&PAR modelo 283, com o software M270. Na avaliação eletroquímica da reação de oxidação do metanol, para todas as voltametrias cíclicas, foi realizada uma série de 20 ciclos a uma velocidade de 20 mV s^{-1}, temperatura ambiente, num intervalo de potenciais entre 0,05 a 1,2 V.

3.5.2 Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica de estado estacionário que mede a corrente elétrica em função do tempo quando se aplica um valor de potencial.

As curvas cronoamperométricas foram realizadas na mesma solução eletrolítica citada anteriormente para a VC também deaeradas por borbulhamento de gás nitrogênio (White Martins, 5.0) durante trinta minutos para a remoção do oxigênio da solução, sendo que a passagem do gás N_2 também foi mantida constante durante todo o experimento. As medidas eletroquímicas foram conduzidas sobre a superfície da Pt pura ou das fases intermetálicas PtMn, PtSb e PtSn. A técnica eletroquímica foi aplicada com o Potenciostato/Galvanostato EGG&PAR modelo 283, com o software M270. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

Para a realização desses experimentos fixou-se um valor de potencial a partir do potencial de início de oxidação e do potencial de pico anódico da oxidação do metanol determinados pelo perfil voltamétrico de cada material eletródico e observou-se o comportamento da corrente em função do tempo. Após a realização de alguns experimentos teste, utilizou-se um intervalo de tempo de 600s para que houvesse uma estabilização no valor da corrente. Os valores lidos em 600s foram então utilizados para a construção das curvas i *vs.* E e os resultados obtidos para os materiais intermetálicos foram comparados a Platina policristalina.

3.5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A EIE é uma técnica de estado estacionário que envolve a aplicação de uma pequena perturbação ac no potencial aplicado (dc) em uma ampla faixa de freqüência.

A técnica consiste da aplicação de potenciais que foram obtidos a partir do potencial de corrente zero dos VC da Pt e dos intermetálicos e deste modo, um único espectro de impedância foi obtido para esse potencial. Foi utilizada amplitude de perturbação no potencial de 10 mV r.m.s. (*Root Mean Square*) e 15 pontos por década de freqüência no intervalo de 0,01 Hz a 10 kHz. Antes de cada experimento, os eletrodos foram polarizados ao potencial por 10 minutos para alcançar o estado estacionário.

A limpeza das superfícies dos intermetálicos foi conferida pela técnica de voltametria cíclica antes e depois de cada medida de um espectro de impedância. Os experimentos eletroquímicos foram realizados na mesma solução eletrolítica, célula eletroquímica e configuração citada anteriormente e o eletrodo de trabalho foi a Pt policristalina ou as fases intermetálicas. Todos os dados obtidos foram comparados à Pt policristalina nas mesmas condições experimentais.

Foram obtidos espectros de impedância usando um sistema de impedância Potenciostato/Galvanostato EGG&PAR modelo 283, e um Analisador de Resposta em Freqüência, também da EGG&PAR modelo 1025, pelo software M398. Os espectros de impedância obtidos experimentalmente foram analisados e ajustados pelo software “Zview” para estimar os correspondentes parâmetros de impedância.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das Fases Intermetálicas Ordenadas

Todos os materiais apresentaram excelente perfil de Difração de raios-X atestando a característica cristalina dos materiais. Os dados obtidos foram comparados àqueles fornecidos pela literatura (PCPDFWIN, Version 2.4, JCPDS-ICDD®), tendo sido verificada a natureza dos materiais analisados como sendo PtMn; PtSb e PtSn, sem presença de impurezas que pudessem ser detectadas pela técnica de difração de raios-X. A Tabela 01 reúne os parâmetros cristalográficos referentes a cada material analisado, pode ser constatado que uma efetiva variação da disposição estrutural dos elementos participantes foi alcançada.

Tabela 01: Parâmetros cristalográficos obtidos a partir da comparação dos difratogramas dos materiais sintetizados e dados da literatura.

Material	**Sistema**	**Grupo**	**Parâmetro (Å)**	
			a	**c**
Pt	Cúbico de face centrada	$Fm\bar{3}m$ (225)	3,92	3,92
PtMn	Tetragonal	P4/mmm (123)	2,83	3,67
PtSb	Hexagonal	$P6_3/mmc$ (194)	4,13	5,47
PtSn	Hexagonal	$P6_3/mmc$ (194)	4,10	5,44

Os dados obtidos foram comparados àqueles armazenados na base de dados Crystmet (WHITE et al., 2002), a partir do que se pode obter, pelo programa Carine Crystallography®, Version 3.1, as correspondentes estruturas cristalinas e distâncias envolvidas entre os átomos nessa estrutura sendo este último importante para a análise da atividade eletrocatalítica dos materiais frente à oxidação de combustíveis orgânicos. As distâncias envolvidas entre os átomos em cada um desses materiais encontram-se reunidas na Tabela 02:

Tabela 02: Distâncias interatômicas nas fases intermetálicas ordenadas.

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

Na caracterização por MEV-EDX foi utilizado a técnica de elétrons retroespalhados quanto à técnica de detecção de elétrons secundários para melhor investigação da superfície do material. As duas formas de análise anteriormente mencionadas foram aplicadas a todos os materiais analisados visto que possibilitaram uma melhor visualização das prováveis presenças de fases distintas na superfície do material. Com exceção ao material PtSb, em todos os outros materiais analisados, verificou-se a presença de apenas uma fase, distribuída homogeneamente por toda a superfície. Foram realizadas análises por EDX em diversos pontos (10 a 15) aleatoriamente escolhidos na superfície dos materiais, a partir do que se pode calcular a composição média atômica de cada elemento presente no material analisado. Os resultados estão reunidos na Tabela 03.

Tabela 03: Composição atômica obtida a partir da análise de EDX dos materiais preparados.

Material	**Porcentagens atômicas médias ± desvio padrão**			
	Pt	**Mn**	**Sb**	**Sn**
PtMn	49,6 ± 1,0	50,4 ± 1,0	-	-
PtSb	45,1 ± 5,1	-	54,9 ± 5,1	-
PtSn	45,7 ± 1,0	-	-	54,3 ± 1,0

A composição atômica obtida a partir da análise de EDX dos materiais preparados sugere que, dentro dos limites considerados aceitáveis na metodologia empregada para a obtenção dos materiais, foi alcançado êxito no processo de síntese das fases intermetálicas ordenados na proporção estequiométrica almejada, 1:1 em átomos. Considerando-se o desvio para o PtSb, verifica-se uma dispersão nos dados obtidos pela análise do intermetálico PtSb, que apresentou um valor de desvio padrão igual a 5,1 enquanto os outros materiais apresentaram desvio padrão igual a 1,0. Esta dispersão de dados pode ser devida à presença de fases distintas na superfície do material. Para elucidar este ponto, foram realizados ensaios complementares no material utilizando-se a imagem de elétrons retroespalhados e análise em linha a partir da imagem. A partir dos perfis topográficos, e de composição em relação aos elementos Pt e Sb verificou-se a existência de duas fases distintas de PtSb, sendo topograficamente semelhantes mas, contudo apresentando em uma das fases uma predominância do elemento Pt enquanto que na outra fase há a predominância do elemento Sb. Com os dados coletados até o momento não foi possível tecer considerações a respeito da natureza das fases envolvidas no material, no entanto novas tentativas estão sendo realizadas para o aprimoramento tanto do processo de obtenção das fases intermetálicas quanto da análise superficial.

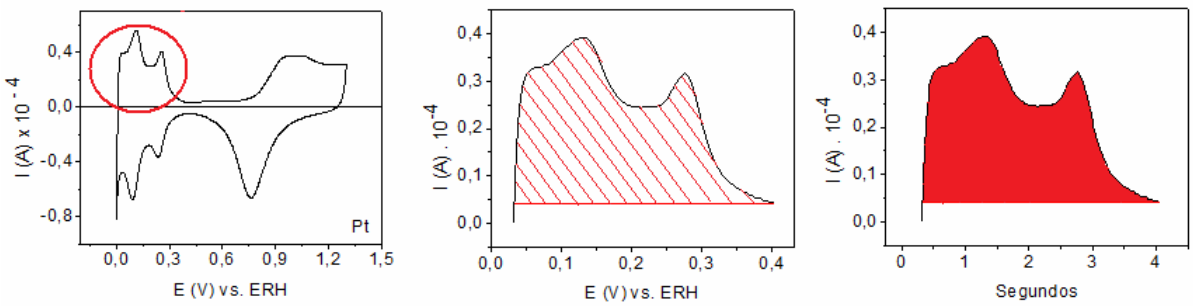
Na caracterização por XPS, de uma forma geral, todos os espectros obtidos, tanto para os metais puros envolvidos quanto para as fases intermetálicas, apresentaram boa definição dentro do intervalo de energia explorado, permitindo, devido à energia da fonte de luz Síncrotron, a análise desde níveis mais externos quanto àqueles mais próximos do núcleo atômico. Os picos de XPS referentes aos

subníveis energéticos $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ para todos os intermetálicos, comparados à Pt pura, foram selecionados para análise dos materiais visto serem aqueles de melhor resolução e por estarem presentes, sem nenhum tipo de sobreposição, em todos os espectros obtidos. Contudo, é oportuno salientar que os outros picos obtidos nos espectros foram eventualmente analisados para a obtenção de informação mais precisa. A partir dos dados obtidos pode-se notar que as energias de ligação para esses picos apresentaram um significativo deslocamento para valores menores, quando comparados à platina policristalina pura, para os intermetálicos PtMn (2 eV) e PtSb (6 eV). A partir destes resultados verifica-se, de uma forma geral, a efetiva obtenção de um material distinto dos metais puros, que provoca um rearranjo da densidade eletrônica dos elementos envolvidos e conseqüente deslocamento da energia de ligação referente aos elétrons correspondentes. Mais especificamente, o deslocamento das energias de ligação para valores menores sugere que esteja ocorrendo um aumento da densidade eletrônica da platina em relação aos outros metais, ou seja, um deslocamento dos elétrons, nos intermetálicos, para os átomos de Pt. Por outro lado, o intermetálico PtSn não apresentou nenhum deslocamento para esses picos analisados. No entanto houve um deslocamento de 10 eV, para valores de energia de ligação maiores, para o pico referente ao subnível $3d_{5/2}$ do estanho, sugerindo, além da formação do intermetálico, a diminuição da densidade eletrônica deste átomo quando comparado ao metal puro. No entanto, pode-se assegurar que a formação dos intermetálicos leva a uma configuração eletrônica superficial distinta da platina e que, certamente, influenciará nas propriedades eletrocatalíticas do material quando utilizado na oxidação dos combustíveis orgânicos.

Os difratogramas, micrografias e os espectros de XPS obtidos para a Pt e para as fases intermetálicas ordenadas não serão apresentados neste trabalho visto que a obtenção desses dados foi realizado por outro membro do Grupo de Eletrocatálise e Reações Superficiais (PINTO et al., 2008) da UNESP de Bauru.

4.2 Cálculo da Área Ativa

A área eletroquimicamente ativa do eletrodo de Pt policristalina foi determinada pela integração da carga de hidrogênio atômico adsorvido obtida a partir do voltamograma cíclico em solução de H_2SO_4 0,15 M (Figura 09a). No caso da Pt policristalina admite-se que a formação da monocamada de hidrogênio adsorvido corresponde a uma carga total de 210 μC/cm^2 para formação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido sobre a superfície de Pt (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005). Como a unidade de carga é Coulomb (Amper x segundo), o eixo x (potencial) do gráfico foi dividido pela velocidade de varredura (V/s) passando assim para unidade de segundos (Figura 09c). Assim, dividindo-se a carga obtida pela integração da área abaixo da região de oxidação do hidrogênio na varredura positiva pela carga de 210 μC/cm^2, encontrou-se uma área ativa para a Pt de aproximadamente de 0,33 cm^2. Nesses cálculos foi desconsiderada a região referente a dupla camada como pode-se observar na Figura 09b. Dessa forma, utilizou-se essa área ativa em todos os cálculos referentes à oxidação do metanol sobre a platina.



(a) (b) (c)

Figura 09: (a) Voltamograma cíclico da Pt policristalina em solução de H_2SO_4 0,15 M, a temperatura ambiente. v = 10 mV s^{-1} com a região pela qual foi calculada a carga de oxidação do hidrogênio assinalada. (b) Ampliação da região pela qual foi calculada a carga de oxidação do hidrogênio. (c) Região pela qual foi calculada a carga de oxidação do hidrogênio após a divisão dos valores do eixo x pela velocidade de varredura visto que a unidade de carga é Coulomb (Amper x segundo).

Para estimar a área eletroquimicamente ativa para a fase intermetálica ordenada do PtSb, foram realizados experimentos de Espectroscopia de

Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para determinar de que forma a molécula de monóxido de carbono adsorve sobre a superfície do eletrodo. Os resultados mostraram que a molécula de monóxido de carbono (CO) adsorve linearmente sobre a superfície do eletrodo de PtSb.

Admitindo que todas as moléculas de CO adsorvidas na superfície do intermetálico PtSb estão ligadas linearmente, foi possível estimar a área real do eletrodo de PtSb, por varredura linear da adsorção do CO, pela integração da carga de CO adsorvido. A superfície foi saturada com monóxido de carbono com o borbulhamento do gás durante 10 minutos a 0,05 V. O excesso de CO foi então eliminado pelo borbulhamento de N_2 durante 10 minutos e então foi realizada a varredura linear, a 50 mV/s, no intervalo de potenciais de 0,1 a 1,2 V. Foi assumido que a oxidação de uma monocamada de CO gera uma carga de 420 $\mu C/cm^2$ da área real (CAMARA et al., 2004). Assim, dividindo-se a carga de $1,83 \times 10^{-4}$ C referente a área abaixo da região de CO pela carga de 420 $\mu C/cm^2$, encontrou-se uma área ativa para o PtSb de aproximadamente de 0,43 cm^2.

O método utilizado para a determinação da área eletroquimicamente ativa dos intermetálicos PtMn e PtSn compreende ensaios de Microscopia de Tunelamento de Elétrons (STM), usando um microscópio comercial Pico® SPM – Molecular Imaging Co , apresentados na Figura 10.

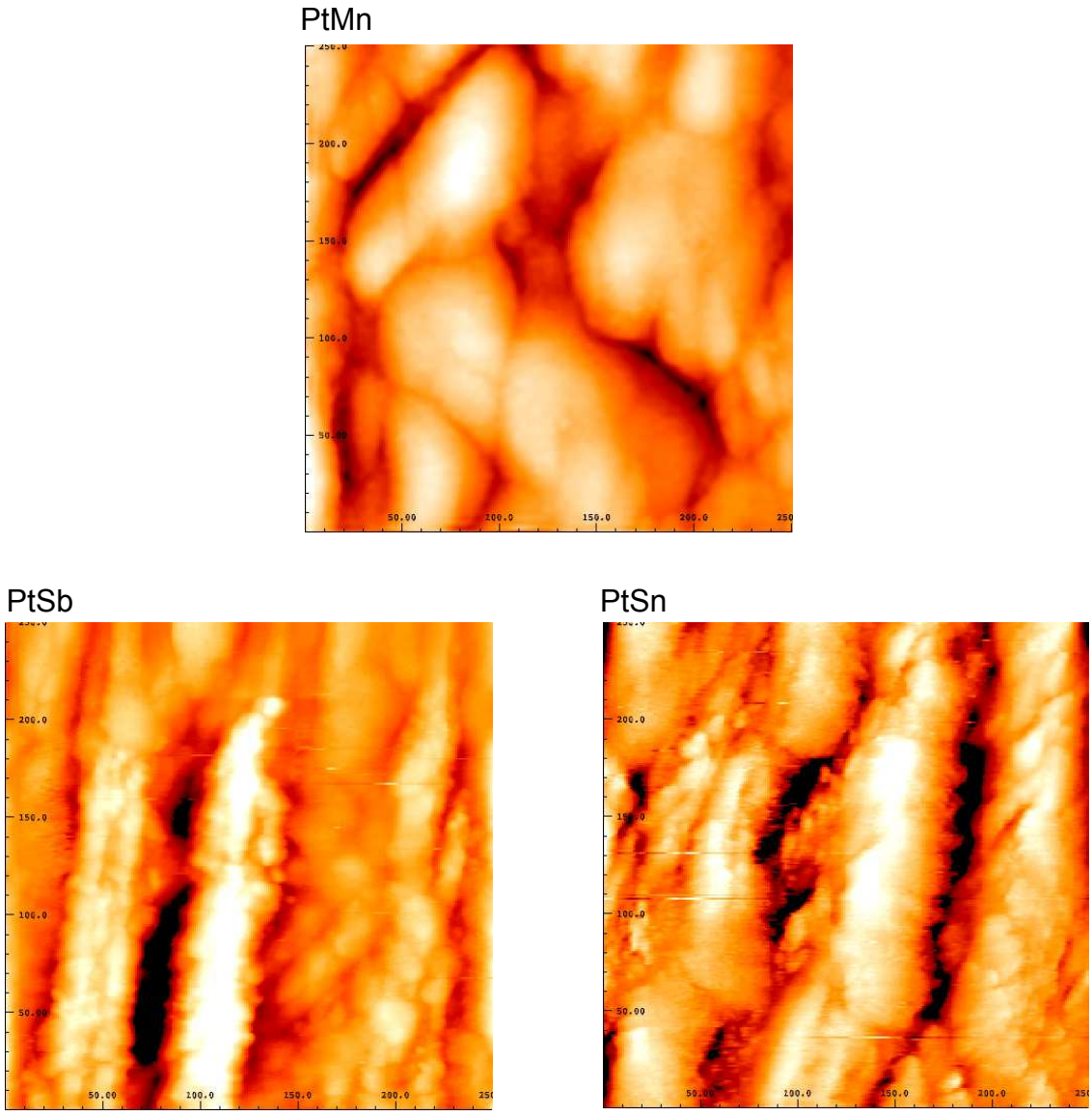


Figura 10: Imagens de STM obtidas *ex-situ* com resolução de 250 x 250 nm para os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn.

A morfologia da superfície obtida pela técnica de STM permite estimar a rugosidade de cada material. A área ativa das fases intermetálicas ordenadas PtMn e PtSn foi determinada pela comparação da rugosidade destes materiais em relação ao PtSb. A Tabela 04 mostra os valores de rugosidade para cada material que foi obtida por STM.

Tabela 04: Rugosidade obtida para superfície dos intermetálicos.

Material	Rugosidade (nanômetro)
PtMn	1,94
PtSb	2,81
PtSn	2,66

Os valores das áreas ativas para os intermetálicos PtMn e PtSn foram obtidos a partir de cálculos envolvendo a área geométrica e a rugosidade:

$$\text{Área ativa Pt-M} = \frac{\text{rugosidade x área geométrica Pt-M}}{\text{rugosidade x área geométrica PtSb}} \quad x \quad \text{área ativa PtSb} \qquad (4)$$

De acordo com esses cálculos foi possível obter as áreas ativas de 0,19 cm^2 e 0,41 cm^2 para o PtMn e PtSn, respectivamente.

É importante salientar que os procedimentos descritos do cálculo da área ativa dos eletrodos também foi parte de projeto realizado por outro membro do Grupo de Eletrocatálise e Reações Superficiais da UNESP de Bauru ao longo de quatro anos de pesquisa.

4.3 Caracterização Eletroquímica

A caracterização eletroquímica desses materiais foi realizada pela técnica de voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 (Merck, 96%, Suprapur) 0,15 M deaeradas por borbulhamento de gás nitrogênio (White Martins, 5.0) durante 30 minutos, sendo que a passagem do gás N_2 foi mantida constante sobre a solução durante todo o experimento. Nessas medidas voltamétricas foi executado séries de vinte ciclos a uma velocidade de 50 mV/s, temperatura ambiente, num intervalo de potenciais de 0,05 a 1,2 V. Os ensaios foram realizados utilizando-se uma célula

eletroquímica de três eletrodos: o eletrodo de trabalho a Pt policristalina e os materiais intermetálicos, eletrodo de referência $Hg/Hg_2SO_4/SO_4^{-2}{}_{(aq)}$ e um fio de platina com alta área superficial como contra-eletrodo; conectados a um Potenciostato/Galvanostato (EGG & PAR®), modelo 283, interfaceado a um PC com o software M270 (EGG & PAR®).

A Figura 11 apresenta os perfis voltamétricos obtidos para a superfície da Pt policristalina e para os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em solução de H_2SO_4 0,15M após 20 ciclos.

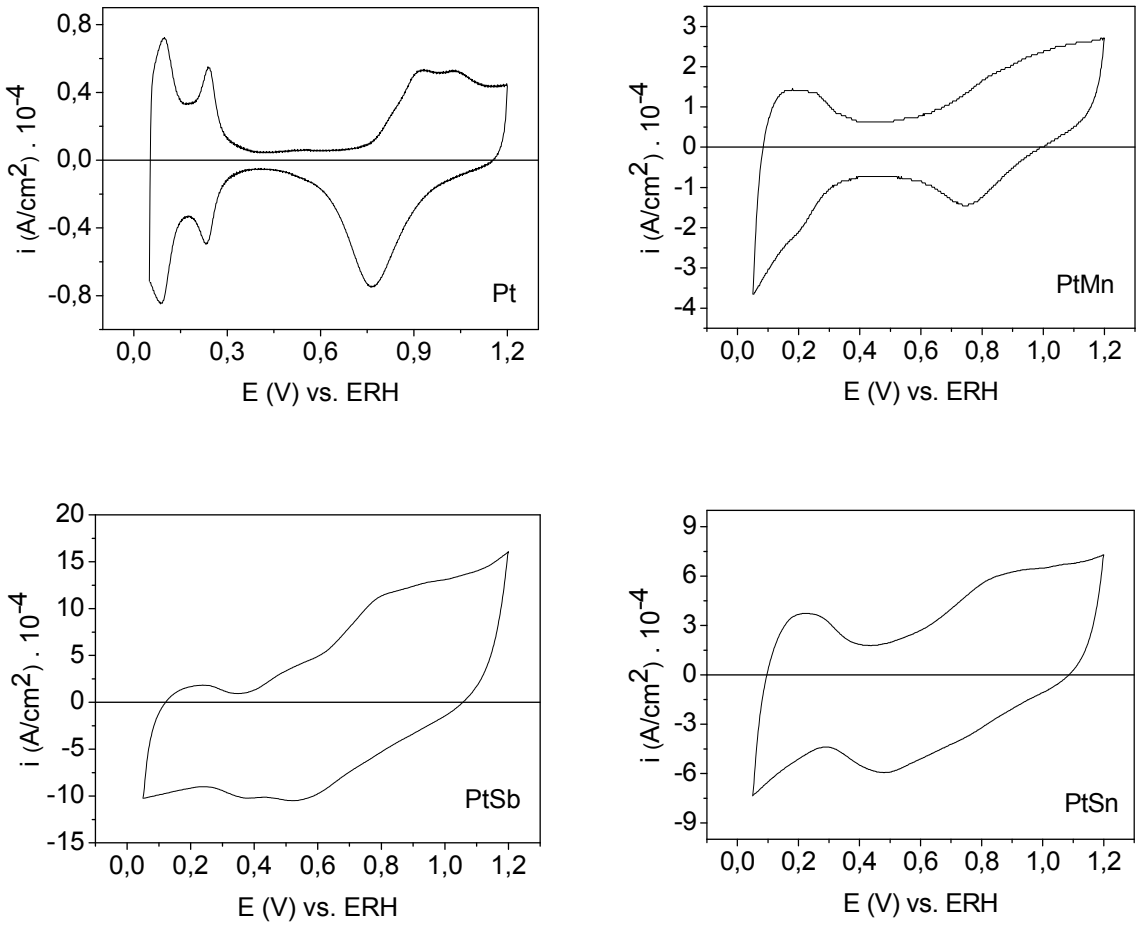


Figura 11: Voltamogramas cíclicos da Pt policristalina e dos intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em solução de H_2SO_4 0,15 M, 20 ciclos, a temperatura ambiente. v = 50 mV s^{-1}. Densidade de corrente referente à área ativa da superfície.

A partir da Figura 11 constata-se que a Pt em H_2SO_4 mostrou picos bem definidos na região de adsorção/dessorção de hidrogênio que corresponde a faixa de potenciais entre 0,05 a 0,4V, tanto na varredura positiva que corresponde á

oxidação do hidrogênio atômico adsorvido como na negativa que corresponde á adsorção de hidrogênio atômico formado a partir da redução do H^+ presentes na solução.

Varredura negativa: $Pt + H^+_{(sol)} + e^- \rightarrow Pt — H_{ads}$ (5)

Varredura positiva: $Pt — H_{ads} \rightarrow Pt + H^+_{(sol)} + e^-$ (6)

A região com faixa de potenciais entre 0,4 e 0,8 V vs. ERH para a Pt policristalina consiste de processos não faradáicos em que o eletrodo é idealmente polarizável, apresentando somente corrente capacitiva originária da carga da dupla camada. Como não há transferência de carga entre o eletrodo e o meio eletrolítico, a resposta voltamétrica é de corrente constante. A região que ocorre no intervalo entre 0,8 e 1,4 V vs. ERH relaciona-se ao processo de oxidação da Pt, com a adsorção de OH^- formado pela dissociação da água e em potenciais superiores com a formação de óxidos de platina hidratados com posterior dessorção na varredura negativa em um pico ao redor de 0,8 V (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005; BOCKRIS e KHAN, 1993). Esse perfil voltamétrico da Pt policristalina serviu como parâmetro de avaliação da limpeza da solução eletrolítica de trabalho, da superfície e também do potencial do eletrodo de referência.

Com relação aos intermetálicos, pode-se dizer que, de uma maneira geral, apresentaram uma ótima estabilidade nas condições onde foi realizada a ciclagem de potenciais e nenhuma deterioração da superfície ou aumento significativo das correntes envolvidas foi observada mesmo após serem realizados 20 ciclos nos intervalos de potenciais indicados. Observou-se também que mesmo antes de completos os 20 ciclos de potenciais os eletrodos apresentavam comportamento voltamétrico reprodutível, atestando a estabilidade eletroquímica do material nas condições experimentais empregadas.

Com relação aos processos de adsorção/dessorção de H^+ todos os intermetálicos apresentaram correntes de variadas magnitudes. Na Figura 11, pode-se observar que o intermetálico PtMn apresentou processos que podem ser atribuídos à adsorção/dessorção de hidrogênio, no intervalo de potenciais de 0,05 a 0,3 V, semelhantes àqueles observados para a superfície de Pt pura, mas sem a

mesma definição de picos. O intermetálico PtSn apresentou uma região de oxidação de hidrogênio menos definida, tanto na varredura positiva como na negativa, e para o PtSb essa região se torna quase imperceptível.

Agora analisando a região de oxidação/redução do intermetálico, percebe-se que a oxidação do PtMn, PtSb e PtSn ocorre em potenciais menos positivos que o da Pt, como mostra a Tabela 05. Neste caso, configura-se em uma demanda energética menor para que ocorra a formação de espécies oxigenadas sobre a superfície do material. Numa reação eletródica, em potenciais menos positivos, as correntes de oxidação são oriundas da adsorção de OH^- formado pela dissociação da água, e em potenciais mais positivos ocorre a formação de uma monocamada de óxidos de platina hidratados. De acordo com Zhang e Xia (2006) o pico designado a formação e redução de óxido na superfície do PtSb em solução de ácido sulfúrico 0,5 M se encontra em potenciais menos positivos que a Pt indicando a formação e redução de óxidos na superfície em potenciais mais baixos. A presença de espécies oxigenadas à superfície são de extrema importância porque podem favorecer a oxidação de intermediários formados que envenenam a superfície do eletrocatalisador durante a oxidação eletroquímica de um composto orgânico.

Os potenciais presentes na Tabela 05 foram obtidos do potencial do início do patamar de oxidação (E_{ox}) que origina-se dos processos de oxidação superficial do eletrodo.

Tabela 05: Potenciais do início do patamar de oxidação (E_{ox}) e densidades de corrente (i) obtidos do ensaio de VC para o eletrodo de Pt e para os materiais intermetálicos em solução de H_2SO_4 0,15 M.

Intermetálico	**E_{ox} (V) em H_2SO_4**	**i (A/cm^2) $.10^{-4}$**
Pt	0,93	0,53
PtMn	0,86	1,91
PtSb	0,84	11,82
PtSn	0,90	6,29

Experimentos de espectroscopia de absorção atômica foram realizados para determinar quantitativamente a presença dos metais Mn, Sb e Sn em uma

solução de H_2SO_4 0,15 M. Os eletrodos intermetálicos de PtMn, PtSb e PtSn foram submetidos a técnica de voltametria cíclica com varreduras de potenciais, no intervalo de 0,0 a 1,2 V, a uma velocidade 100 mV s^{-1}, durante 100 ciclos. As soluções eletrolíticas de H_2SO_4 de cada intermetálico foram armazenadas em recipientes limpos para posterior análise. Na Figura 12, são mostradas as curvas de calibração obtidas a partir deste ensaio de absorção atômica e na Tabela 06 verificam-se os resultados quantitativos destas análises.

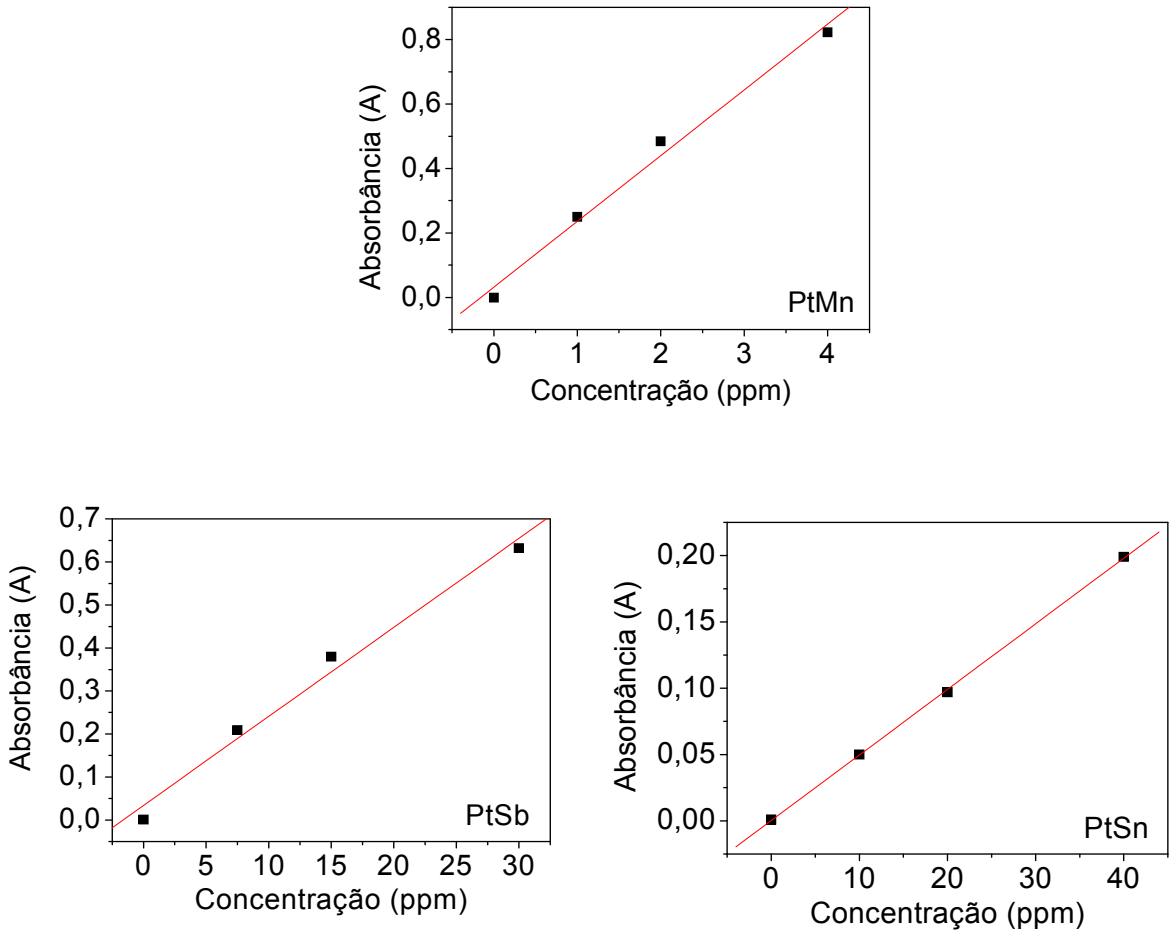


Figura 12: Curvas de calibração obtidas pelos ensaios de Espectroscopia de Absorção Atômica para (a) Mn, (b) Sb e (c) Sn.

Tabela 06: Resultados das análises de Espectroscopia de Absorção Atômica.

Metais	Quantidade dos metais em 60 mL da solução eletrolítica (ppm)
Mn	0,048 ± 0,002[1]
Sb	0,240 ± 0,012
Sn	Não detectado

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

4.4 Técnicas Eletroquímicas

4.4.1 Voltametria cíclica

Nessa técnica eletroquímica os principais parâmetros de interesse são os valores do potencial de início de oxidação (PIO), densidade de corrente de pico (i_p) e potencial de corrente de pico (E_p). O parâmetro do potencial de início de oxidação corresponde à energia necessária para o início do processo de oxidação sobre a superfície eletródica e está diretamente relacionado às características de adsorção das moléculas reagentes sobre a superfície eletródica. A corrente de pico corresponde à velocidade da reação e fornece uma análise qualitativa para a

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

oxidação do metanol sobre as fases intermetálicas ordenadas. As curvas características obtidas de i (corrente) *vs.* E (potencial) em um dado intervalo de potencial foram analisadas tomando-se a densidade de corrente de pico obtida a partir da divisão da corrente máxima alcançada pela correspondente área do eletrodo. Como já mencionado, corrente está relacionada à velocidade com que está reação ocorre, assim quanto maior a corrente obtida, maior será a atividade eletrocatalítica do material eletródico para oxidação de metanol.

A Figura 13 apresenta os voltamogramas cíclicos para o eletrodo de Pt policristalina e para os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em solução de CH_3OH 0,15 M + H_2SO_4 0,15 M no intervalo de potenciais de 0,05 a 1,2V. O estudo sobre a superfície da platina policristalina foi realizado para fins de comparação da atividade eletrocatalítica da mesma com os compostos intermetálicos ordenados e estáveis.

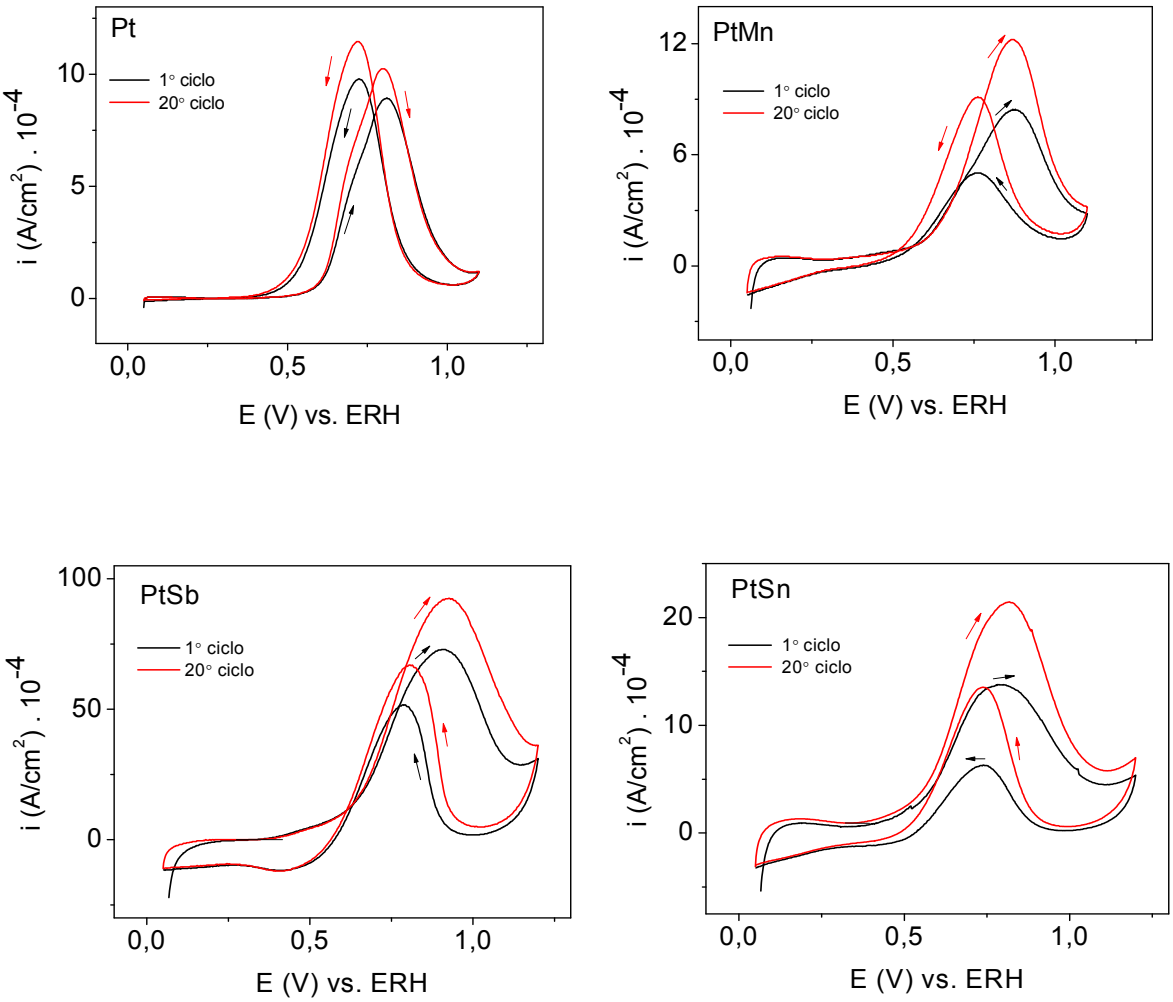


Figura 13: Voltamogramas cíclicos para a oxidação do metanol sobre a Pt policristalina e os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em solução de CH_3OH 0,15 M + H_2SO_4 0,15 M, 20 ciclos, a temperatura ambiente. v = 20 mV/s. Densidade de corrente referente à área ativa da superfície.

Analisando-se os perfis voltamétricos na Figura 13 podemos observar que o processo da reação do metanol tanto para a Pt como para os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn apresentaram picos bem definidos tanto na varredura positiva como na varredura negativa. A oxidação do metanol sobre a superfície da Pt policristalina, apresentou um pico bem definido a 0,80 V na varredura positiva do potencial e um pico em 0,72V na varredura negativa do potencial. Um pequeno ombro na varredura positiva é aparente para a Pt policristalina no potencial 0,69 V referente à oxidação da molécula de metanol. De acordo com estudos realizados por Okamoto et al. (2005) em solução de H_2SO_4, o voltamograma da Pt para a oxidação do metanol apresentou pico no potencial de 0,8 V e outro no potencial de 1,45 V na varredura

positiva e um pico em 0,73 V na varredura negativa. Supõe que o pico em 0,8 V aparece devido a oxidação do CO adsorvido:

$$H_2O^* - CO^* \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^- + 2^* \quad (7)$$

onde * são os sítios de platina livres para adsorção de novas espécies. E o pico em 0,73 V na varredura negativa aparece devido a ativação dos sítios da superfície da platina pela redução de óxidos de platina e /ou hidróxidos via reações:

$$OH^* + H^+ + e^- \rightarrow H_2O + ^* \quad (8)$$

$$O^* + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + ^* \quad (9)$$

O rápido aumento da corrente em 700 mV no voltamograma cíclico para o processo da reação do metanol sobre a Pt indica que os radicais hidroxila quimissorvidos aumentam a taxa no qual o metanol sofre oxidação eletroquímica (MELNICK e PALMORE, 2001a). A densidade de corrente diminui após atingir um máximo no potencial de 0,80 V para a Pt devido a formação de óxido na superfície metálica que inibe a oxidação das moléculas de metanol. Esse mesmo comportamento pode ser observado para os intermetálicos após obter um máximo de densidade de corrente.

A análise dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos intermetálicos mostrou que durante os vinte ciclos realizados não houve deslocamento do potencial de pico anódico, o que permite sugerir que os materiais investigados apresentaram estabilidade eletroquímica nas condições experimentais utilizadas, não ocorrendo mudança na composição do eletrodo ou até mesmo perda de material do eletrodo para a solução.

O estudo da reação de oxidação do metanol sobre a superfície da Pt policristalina foi realizado com a finalidade de se obter parâmetros eletroquímicos que permitam analisar, por comparação, o desempenho dos eletrodos intermetálicos

ordenados. A partir dos perfis voltamétricos apresentados na Figura 13 e da varredura positiva do 20° ciclo dos voltamogramas apresentado na Figura 14 foi possível obter a Tabela 07 que reúne os parâmetros eletroquímicos obtidos para a oxidação de metanol sobre a Pt e sobre os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn. Os parâmetros eletroquímicos obtidos foi o potencial de início de oxidação (PIO), densidade de corrente de pico (i_p) da varredura positiva e potencial de corrente de pico (E_p). O parâmetro de potencial de início de oxidação, que corresponde à energia necessária para o início do processo de oxidação sobre a superfície eletródica, está diretamente relacionado às características de adsorção das moléculas reagentes sobre a superfície eletródica. A corrente de pico, que corresponde à velocidade da reação, nos fornece dados quantitativos para a avaliação da eficiência na conversão eletroquímica de energia.

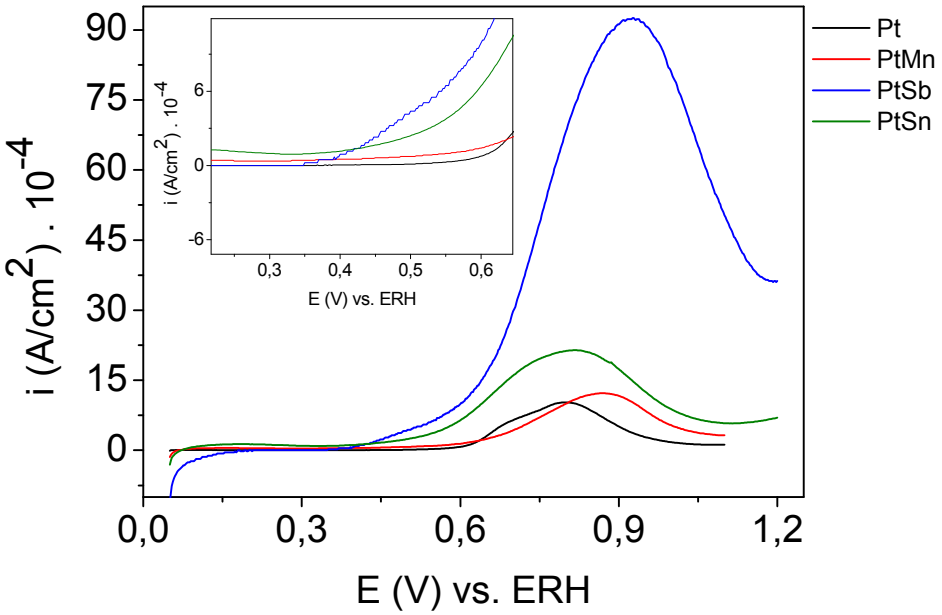


Figura 14: Varredura positiva do 20° ciclo dos voltamogramas para a Pt policristalina, PtMn, PtSb e PtSn.

Tabela 07: Parâmetros eletroquímicos da oxidação do metanol obtidos por voltametria cíclica (varredura positiva), após 20 ciclos, sobre as superfícies de Pt e Pt-M (M= Mn, Sb e Sn) em solução de CH_3OH 0,15 M + H_2SO_4 0,15 M.

ânodo	PIO (V) vs. ERH	i_p (mA cm^{-2})	E_p (V) vs. ERH
Pt	0,41	1,02	0,80
PtMn	0,34	1,22	0,87
PtSb	0,36	9,27	0,92
PtSn	0,35	2,15	0,82

Analisando-se os parâmetros eletroquímicos presente na Tabela 07 podemos observar um deslocamento para valores menos positivos do potencial de início de oxidação para os intermetálicos em relação a Pt pura, pois sugerem uma menor energia necessária para a oxidação do combustível. Também pode ser observado uma densidade de corrente de pico superior para os intermetálicos em relação a Pt, principalmente para o PtSb, demonstrando uma maior atividade eletrocatalítica destes materiais para a oxidação do metanol e também um menor envenenamento da superfície dos intermetálicos pelos intermediários e produtos da reação de oxidação desse combustível comparado a Pt policristalina. Este melhor desempenho pode ser atribuído aos metais participantes da fase intermetálica, Mn, Sb e Sn, que por apresentarem característica oxofílica, podem estar formando mais facilmente espécies OH que promovem a oxidação de intermediários fortemente adsorvidos nos sítios ativos da superfície eletródica (SCACHETTI, 2007) e também uma alteração na configuração estrutural dos sítios superficiais e da densidade eletrônica superficial devido à distância aumentada dos sítios de Pt que pode vir a enfraquecer a adsorção da molécula de CO e influenciar na adsorção das moléculas de combustível sobre a superfície metálica dos eletrocatalisadores.

Assim, a técnica de VC foi fundamental para uma análise prévia da oxidação do metanol sobre a superfície da Pt e dos intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn demonstrando que a oxidação do metanol para os intermetálicos em comparação a Pt apresentaram um deslocamento para valores menos positivos do

potencial de início de oxidação necessitando de uma menor energia para que ocorra a oxidação desse combustível e uma densidade de pico superior em relação a Pt que corresponde à uma maior velocidade da reação.

4.4.2 Cronoamperometria

Na Figura 15 são apresentados os cronoamperogramas obtidos em solução de CH_3OH 0,15 M + H_2SO_4 0,15 M para a Pt policristalina e para as fases intermetálicas ordenadas. A escolha destes intervalos de potenciais teve como base as voltametrias cíclicas (varredura positiva) presente na Figura 14, onde foi observado o potencial de início da oxidação do metanol e a densidade de corrente de pico. Em seguida, os valores de potenciais foram escolhidos entre um valor onde ainda não estava ocorrendo a oxidação até um valor de aproximadamente 100 mV para valores mais positivos em relação a densidade de corrente de pico. A cronoamperometria foi realizada em potenciais mais positivos para relacionar os resultados obtidos pela técnica de cronoamperometria com os resultados obtidos pela técnica de EIE. A análise do decaimento da curva de densidade de corrente nas curvas cronoamperométricas podem fornecer informações importantes a respeito da cinética da reação de oxidação do metanol sobre a superfície dos intermetálicos. Foi constatado que os materiais apresentaram perfis cronoamperométricos semelhantes, mas devido ao elevado grau de complexidade desta reação uma avaliação mais detalhada dos aspectos quantitativos da cinética do processo foge do escopo deste trabalho.

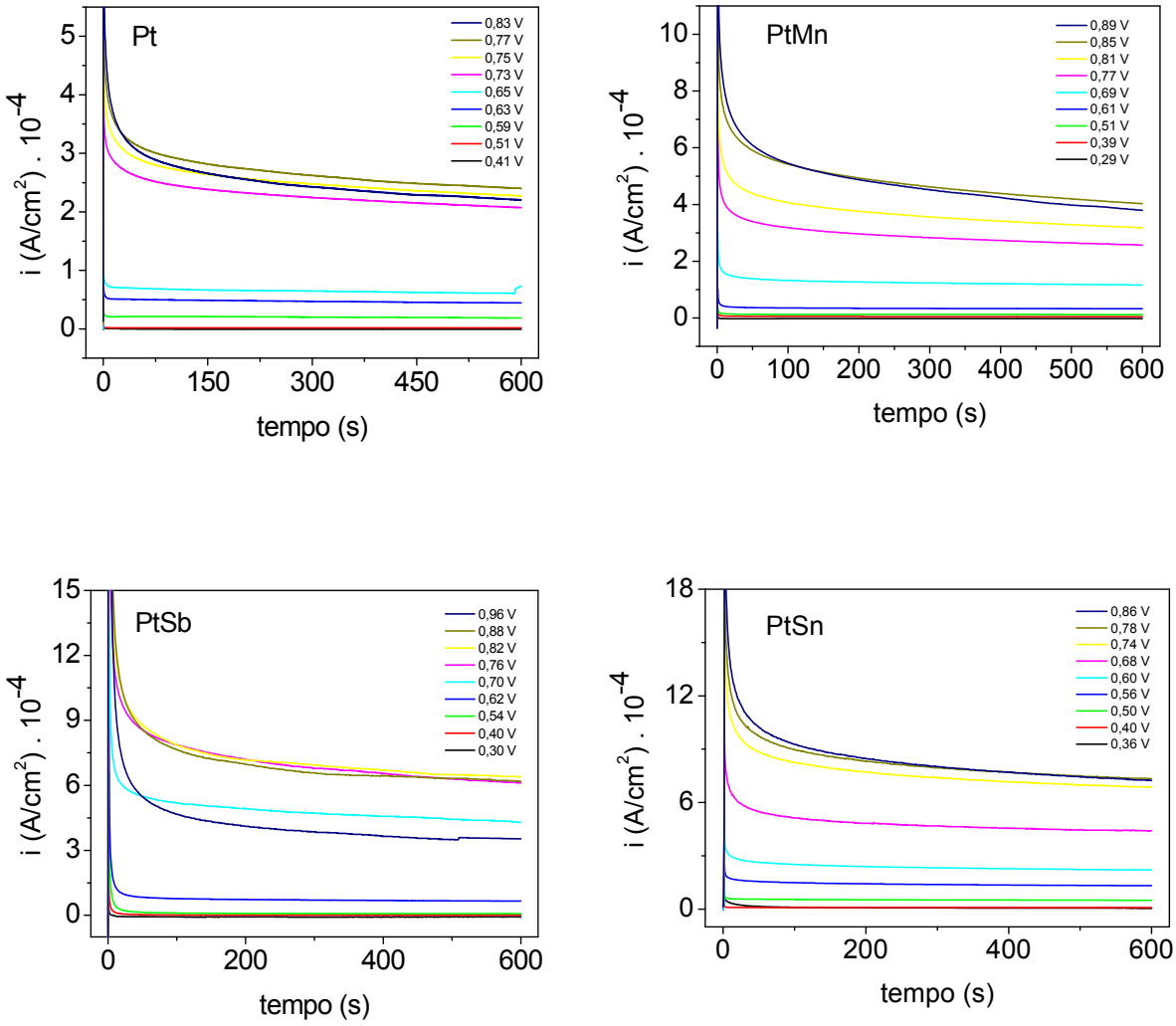


Figura 15: Cronoamperogramas do processo da reação do metanol sobre a Pt e intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em solução de H_2SO_4 0,15 M + CH_3OH 0,15 M a temperatura ambiente.

É possível analisar nos cronoamperogramas apresentados na Figura 15 que o processo da reação do metanol tanto para a Pt policristalina como para os intermetálicos há um aumento brusco da densidade de corrente inicial devido à transformação das espécies que estão na superfície do material quando se aplica o potencial. Essa densidade de corrente decai continuamente com o tempo até atingir uma densidade de corrente quase constante devido à transformação das espécies que chegam a superfície do eletrodo. Pode-se observar que a densidade de corrente em 600 s praticamente atinge uma condição quase estacionária; mas a reação de oxidação do metanol para a Pt e para os intermetálicos, em potenciais mais positivos que 0,7 V, observa-se ainda um decréscimo da corrente no tempo de 600 s

indicando um decaimento contínuo da atividade catalítica devido a formação de óxidos na superfície metálica. No gráfico apresentado na Figura 16 pode-se observar que a reação de oxidação do metanol para potenciais próximos de 0,60 V, ao final de 600 s, exibem valores de densidade de corrente mais elevados quando comparado a Pt policristalina. Para o intermetálico PtMn a reação de oxidação do metanol apresenta valores de densidade de corrente próxima a Pt. Como a densidade de corrente para a reação de oxidação do metanol atinge uma condição praticamente estacionária no tempo de 600 s e o processo da reação do metanol apresenta valores de densidade de corrente superiores para os intermetálicos PtSb e PtSn e valores de densidade de corrente para o intermetálico PtMn próximo a Pt pode-se considerar que esses materiais apresentaram um comportamento favorável para ser aplicado em sistemas reais.

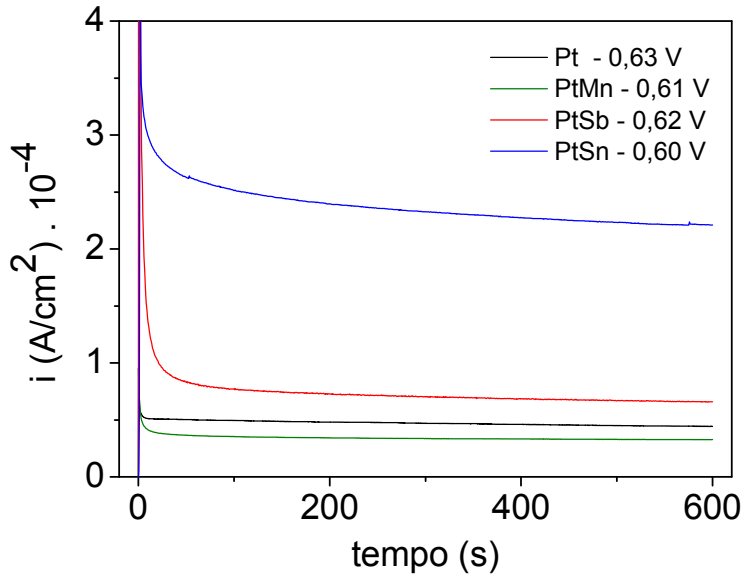


Figura 16: Cronoamperogramas obtidos para valores próximos de potenciais para o eletrodo de Pt policristalina, PtMn, PtSb e PtSn.

A partir dos valores obtidos de densidade de corrente no tempo de 600s dos cronoamperogramas foi possível construir gráficos de densidade de corrente *versus* potencial apresentados na Figura 17 com o objetivo de comparar as curvas já obtidas na varredura positiva da voltametria cíclica com as curvas obtidas dos valores da cronoamperometria.

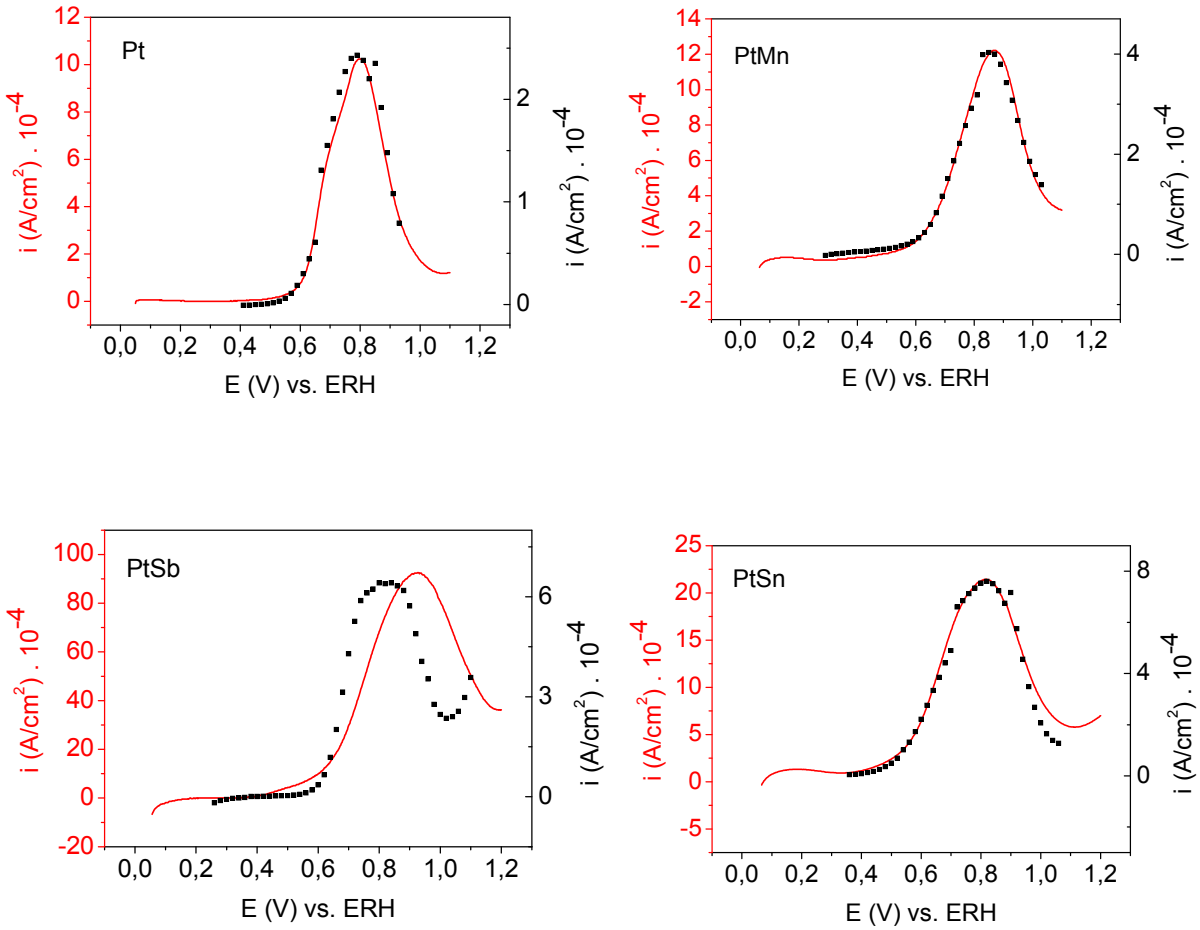


Figura 17: Comparação entre a varredura positiva da voltametria cíclica (-) e a densidade de corrente obtida nos cronoamperogramas (■) para o processo da reação do metanol sobre a Pt policristalina e intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em solução de CH_3OH 0,15 M + H_2SO_4 0,15 M, à temperatura ambiente. Densidade de corrente referente à área ativa da superfície.

Na Figura 17 pode-se observar um comportamento semelhante entre a varredura positiva do voltamograma cíclico e as curvas de densidade de corrente obtidas dos cronoamperogramas. É surpreendente que as curvas da voltametria cíclica são parecidas com as curvas obtidas pela técnica de cronoamperometria. Na técnica de VC quando o potencial é aplicado as espécies que estão na superfície se transformam enquanto na técnica de cronoamperometria ocorre o transporte de massa e em seguida a transformação das espécies que chegam a superfície. Como a cronoamperometria é uma técnica de estado estacionário a densidade de corrente em potenciais mais positivos deveria ser constante, outros processos podem estar ocorrendo nessas regiões de potenciais mais positivos que ocasiona o decaimento da curva. A partir dos gráficos de densidade de corrente obtida dos

cronoamperogramas é possível obter alguns parâmetros eletroquímicos presentes na Tabela 08 e compará-los com os parâmetros obtidos dos voltamogramas cíclicos.

Tabela 08: Parâmetros eletroquímicos obtidos da voltametria cíclica e cronoamperometria para o processo de reação do metanol para a superfície da Pt policristalina e dos intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em solução de H_2SO_4 0,15M e CH_3OH 0,15M.

Voltametria Cíclica				**Cronoamperometria**			
ânodos	**OP (V) vs. ERH**	**i_p (mA cm^{-2})**	**E_p (V) vs. ERH**	**ânodos**	**OP (V) vs. ERH**	**i_p (mA cm^{-2})**	**E_p (V) vs. ERH**
Pt	0,41	1,02	0,80	**Pt**	0,43	0,24	0,79
PtMn	0,34	1,22	0,87	**PtMn**	0,31	0,40	0,85
PtSb	0,36	9,27	0,92	**PtSb**	0,48	0,64	0,82
PtSn	0,35	2,15	0,82	**PtSn**	0,36	0,76	0,82

De acordo com os dados apresentados na Tabela 08, pode-se observar que a reação de oxidação do metanol para os intermetálicos apresentou uma densidade de corrente de pico maior que a Pt, demonstrando uma maior atividade eletrocatalítica destes materiais para a oxidação do metanol. Os intermetálicos PtMn e PtSn também apresentaram um deslocamento do potencial de início de oxidação para potenciais menos positivos em relação a Pt, demonstrando uma maior atividade eletrocatalítica destes materiais para a oxidação do metanol em estado estacionário, ou seja, uma menor energia necessária para que a oxidação do metanol ocorra sobre essas superfícies. Já a reação de oxidação do metanol para o intermetálico PtSb foi observado um potencial de início de oxidação próximo a Pt, sendo assim, verificou-se que esse intermetálico também apresentou um desempenho satisfatório quando aplicado em sistema estacionário comparado a Pt. Para a técnica de cronoamperometria pode-se observar na Tabela 08 valores menores da densidade de corrente de pico para todos os materiais quando comparado aos valores obtidos pela técnica da voltametria cíclica. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato das densidades de corrente de pico da cronoamperometria ser obtidas em um tempo onde as densidades de corrente estão em estado estacionário.

A partir dos valores obtidos de densidade de corrente no tempo de 600s dos cronoamperogramas uma análise cinética mais detalhada foi obtida pelo gráfico ln i vs. potencial com o objetivo de obter o coeficiente angular de Tafel (*b* dado em mV dec^{-1}) que permite obter informação sobre a etapa determinante da velocidade do mecanismo de reação e a densidade de corrente de troca (i_0 dado em mV cm^{-2}) que determina a atividade catalítica intrínseca de uma reação eletroquímica. Dessa forma, quanto maior o valor de i_0, maior será o efeito eletrocatalítico do material eletródico, ou seja, maior será a velocidade da reação sobre o material. A equação de Tafel (Eq. 10) (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005) mostra que os termos dependentes do material eletródico são o coeficiente *b* e a densidade de corrente de troca (i_0)

$$i = i_0 \exp [-\eta / b] \qquad (10)$$

sendo *i* a densidade de corrente e η o sobrepotencial.

As curvas de Tafel para o processo da reação do metanol para Pt policristalina e para as fases intermetálicas ordenadas de PtMn, PtSb e PtSn obtido do valor de densidade de corrente em 600s são apresentados na Figura 18 com o qual foi possível determinar o valor de *b* e calcular i_0.

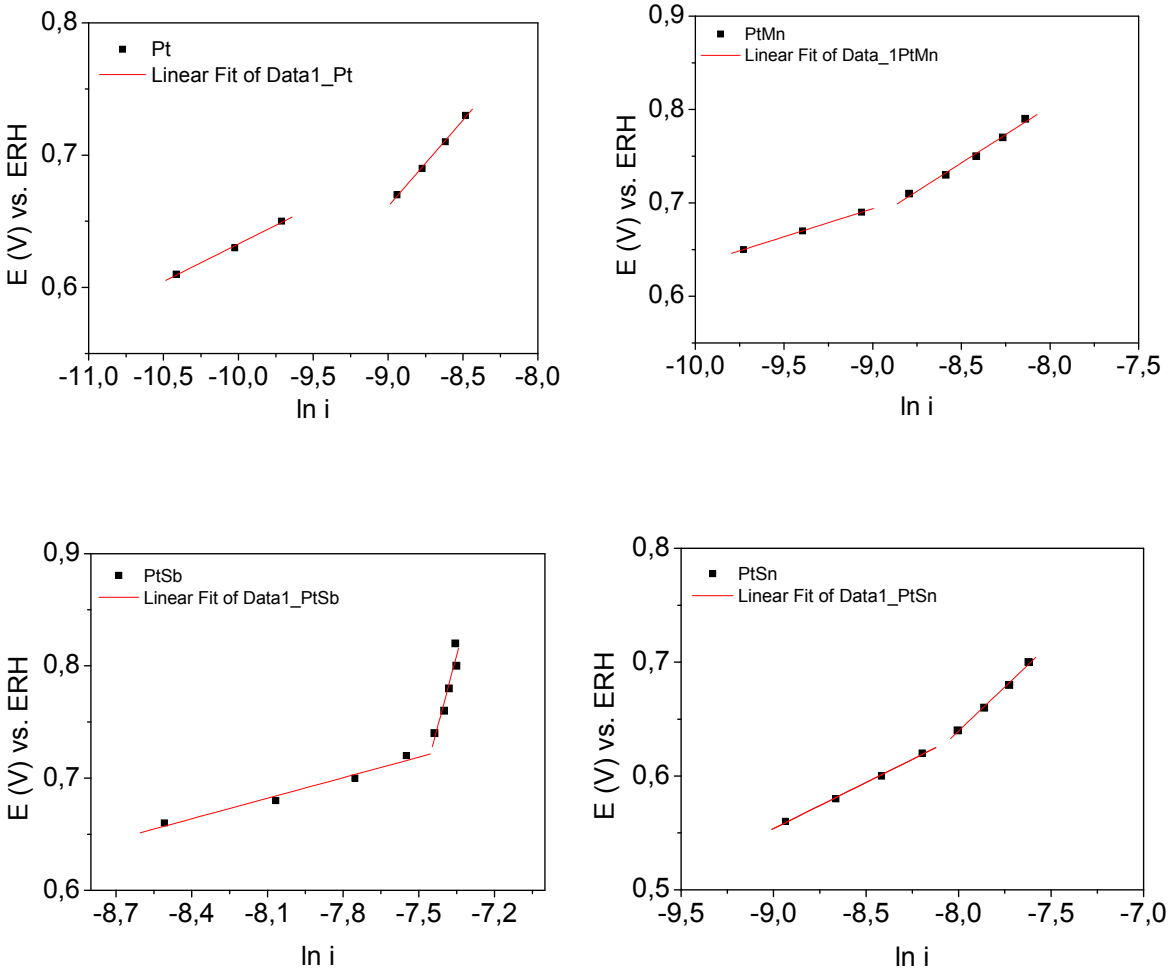


Figura 18: Curvas de Tafel (E vs. ln i) para o processo da reação do metanol para a Pt policristalina e para os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em solução de CH_3OH 0,15 M e H_2SO_4 0,15 M.

A Tabela 09 apresenta o coeficiente de Tafel e a densidade de corrente de troca para o processo da reação de oxidação do metanol sobre as fases intermetálicas em comparação com a Pt.

Tabela 09: Análise cinética da reação de oxidação do metanol para a técnica de cronoamperometria obtida para a Pt policristalina e para as fases intermetálicos ordenadas PtMn, PtSb e PtSn em ácido sulfúrico, à temperatura ambiente.

MATERIAL	Cronoamperometria	
	b (mV.dec^{-1})	i_0 (mA.cm^{-2})
Pt	57	6,8 x 10^{-19}
	131	----------
PtMn	60	2,2 x 10^{-18}
	121	2,4 x 10^{-12}
PtSb	61	5,2 x 10^{-17}
	848	----------
PtSn	81	1,5 x 10^{-13}
	155	----------

Nos gráficos ilustrados na Figura 18 e os resultados do comportamento de Tafel na Tabela 09 permite verificar uma mudança no mecanismo da reação de oxidação do metanol em potenciais mais positivo para a Pt policristalina e para os intermetálicos devido a formação de óxidos sobre a superfície metálica. Um estudo realizado por Melnick e Palmore (2001a) para o processo da reação do metanol utilizando a técnica de EIE para a platina policristalina indicaram a presença de cinco diferentes regiões de potenciais entre 0,04 V e 0,8 V onde ocorre uma mudança no mecanismo de reação. A mudança mecanística das diferentes regiões de potenciais é interpretada como sendo devido à presença de espécies que contém oxigênio com diferentes reatividades. Outro estudo realizado por Melnick e Palmore (2001b) sobre a oxidação eletroquímica do metanol no eletrodo de Pt policristalina utilizando a dependência do tempo para a técnica de EIE também indicaram uma mudança no mecanismo para a oxidação eletroquímica do metanol nos potenciais 370 mV, 590 mV e 650 mV. A análise da Tabela 06 permite verificar que a Pt policristalina apresentou um valor de b de 57 mV.dec^{-1} em potenciais entre 0,61 V a 0,65 V indicando que a etapa determinante da velocidade ocorre na segunda transferência

eletrônica. Em potenciais mais positivos, entre 0,65 V a 0,73 V, ocorre uma mudança do mecanismo de reação visto que a Pt apresentou um valor de *b* de 131 $mV.dec^{-1}$ o que determina que a etapa determinante da velocidade é referente a primeira transferência eletrônica. O mesmo comportamento pode ser observado para o intermetálico PtMn e PtSn já que ambos apresentaram valores de *b* distintos para diferentes regiões de potenciais o que indica uma mudança do mecanismo de reação. O PtSn apresentou coeficiente de Tafel de 155 $mV.dec^{-1}$ nos potenciais entre 0,64 V a 0,70 V, o que aponta a segunda transferência eletrônica como a etapa determinante da velocidade, no entanto este mecanismo não pode ser categoricamente afirmado visto que o coeficiente de Tafel previsto para ele é de 120 $mV.dec^{-1}$, dessa forma outros tipos de processos podem estar ocorrendo concomitantemente e que estejam causando essa variação no parâmetro de Tafel. Para o intermetálico PtSb o valor de *b* obtido foi de 61 $mV.dec^{-1}$ nos potenciais entre 0,66 V a 0,72 V e 848 $mV.dec^{-1}$ nos potenciais entre 0,74 V a 0,82 V. Na região dos potenciais entre 0,66 V a 0,72 V aponta que a etapa determinante da velocidade é referente a segunda transferência eletrônica e nos potenciais entre 0,74 V a 0,82 V o valor de *b* é anômalo (848 $mV.dec^{-1}$), dessa forma não é possível tecer nenhuma consideração plausível sobre seu mecanismo.

Os valores de densidade de corrente de troca para o processo da reação de oxidação do metanol sobre os intermetálicos são maiores quando comparados a Pt policristalina. Esse resultado demonstra uma maior atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação do metanol, ou seja, uma velocidade de reação maior sobre a superfície metálica desses intermetálicos porque podem estar formando espécies oxigenadas em potenciais menos positivos que para a Pt e que podem favorecer a oxidação de intermediários fortemente adsorvidos. Outra característica não menos importante é que os intermetálicos apresentam uma alteração da estrutura cristalina, e consequentemente, da densidade eletrônica quando comparado a Pt policristalina.

Os resultados obtidos pela técnica de cronoamperometria para o processo da reação do metanol sobre os intermetálicos apresentaram resultados satisfatórios já que a densidade de corrente de pico foi superior e houve um deslocamento do potencial de início de oxidação para potenciais menos positivos quando comparado a Pt policristalina. Esse comportamento também foi observado nos resultados da VC discutido anteriormente. Esse estudo em estado estacionário são mais próximo de um sistema real, ou seja, os intermetálicos se mostraram promissores para serem

aplicados nesse sistema. Para o comportamento do diagrama de Tafel a reação de oxidação do metanol tanto para a Pt como para os intermetálicos apresentaram duas regiões lineares característicos da mudança do mecanismo e da etapa determinante da velocidade da reação com o aumento do potencial devido a formação de óxido sobre a superfície metálica do eletrocatalisador. A reação da oxidação do metanol apresentou uma velocidade de reação maior sobre a superfície metálica dos intermetálicos quando comparada a Pt policristalina.

4.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de EIE foi utilizada para fornecer uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução (LASIA, 1995; LASIA, 1997; LASIA, 1998; LASIA, 2001), e estas informações dos processos que ocorrem na interface eletroquímica são de grande interesse para o estudo em questão. O confronto desses dados obtidos com as medidas já realizadas é de grande interesse para uma análise mais aprofundada dos possíveis processos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito.

A Figura 19 apresenta as curvas de densidade de corrente versus potencial para o processo da reação do metanol obtida para a técnica da cronoamperometria e os diagramas de Nyquist correspondentes a alguns potenciais obtidos no intervalo entre 0,41 V a 0,83 V para a Pt; 0,29 V a 0,89 V para o PtMn; 0,30 V a 0,96 V para o PtSb e 0,29 V a 0,89 V para o PtSn em solução de CH_3OH 0,20 M e H_2SO_4 0,50 M. Os potenciais analisados foram os mesmos utilizados para as curvas cronoamperométricas presente na Figura 15. Os espectros obtidos para o processo da reação do metanol sobre a Pt policristalina para alguns potenciais da varredura positiva presente na Figura 19 e 20 foram muito parecidos com aqueles obtidos por Seland et al. (2006) em solução de CH_3OH 0,25 M e H_2SO_4 0,5 M e os circuitos equivalentes obtidos pelo ajuste matemático dos dados experimentais foram os mesmos obtido por Seland et al. (2006).

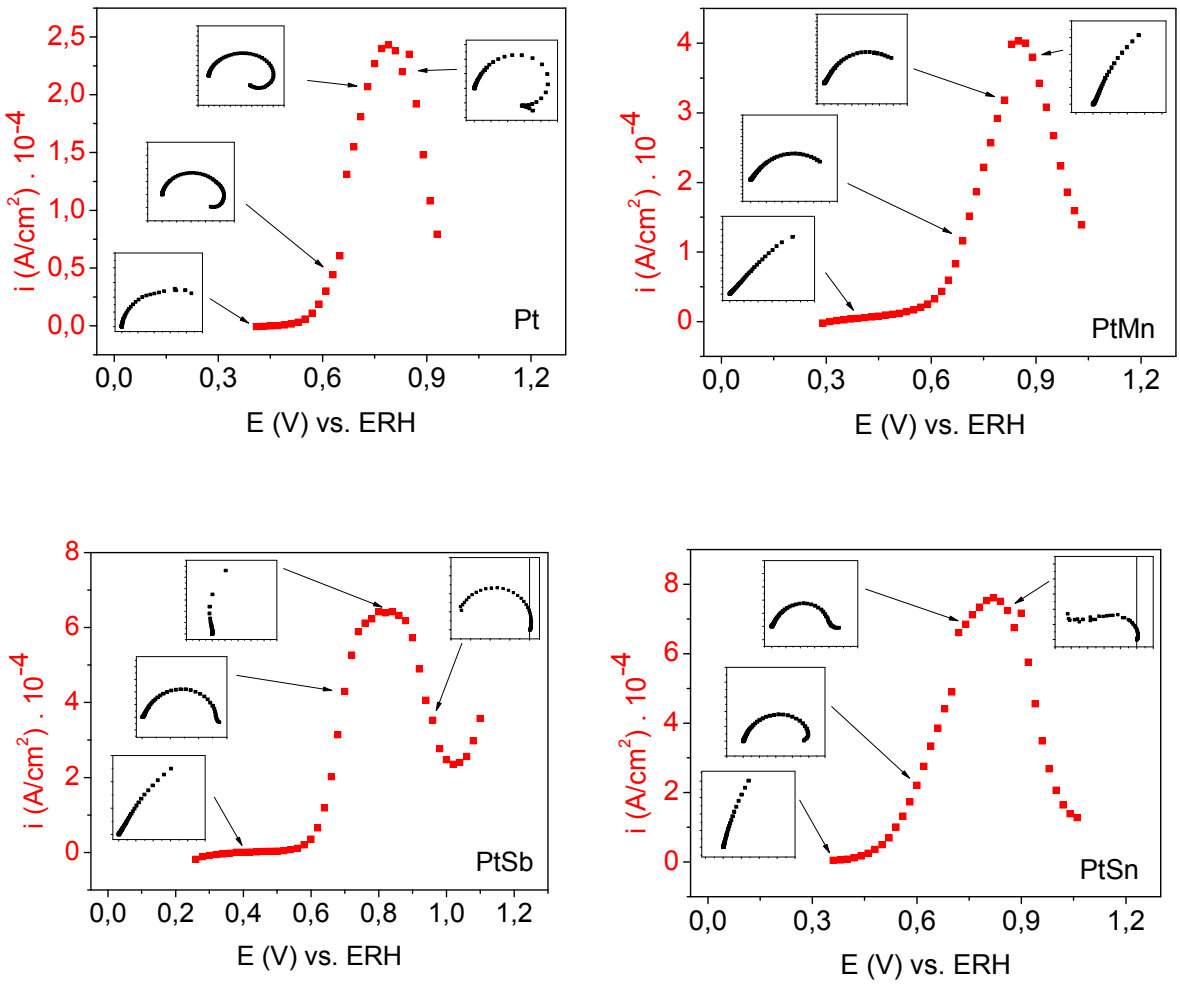


Figura 19: Curvas de densidade de corrente versus potencial para o processo da reação do metanol obtida da cronoamperometria e os diagramas de Nyquist correspondente a alguns potenciais obtidos para o processo da reação do metanol para a Pt policristalina e para os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em solução de CH_3OH 0,20M e H_2SO_4 0,50M.

Os diagramas de Nyquist são apresentados em uma configuração 3D para os potenciais analisados. Essa configuração permite uma análise mais eficiente do diâmetro do semicírculo, resistência de transferência de carga e comportamento indutivo em relação ao aumento do potencial. Na Figura 20 esses respectivos gráficos do processo da reação do metanol são apresentados para a Pt policristalina.

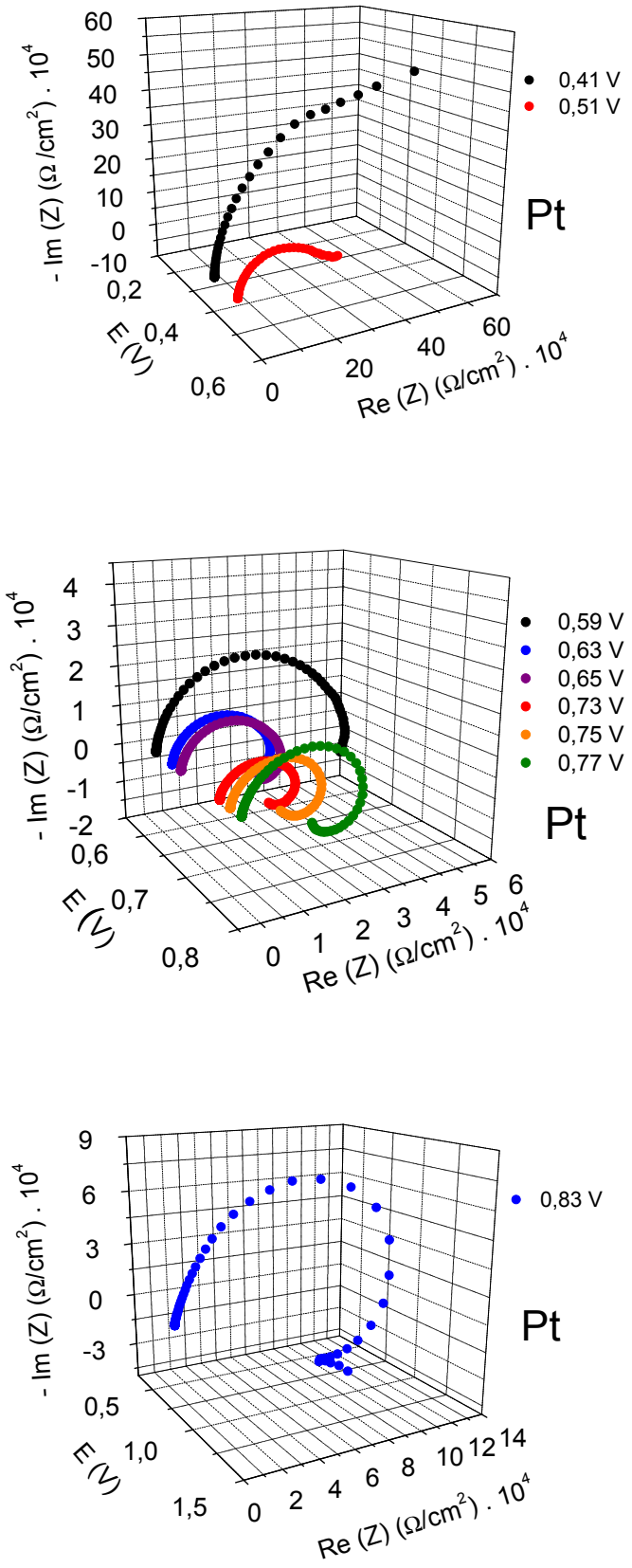


Figura 20: Espectros de EIE obtidos para processo da reação do metanol para a Pt policristalina em solução de CH_3OH 0,20 M e H_2SO_4 0,50 M.

No intervalo de potenciais entre 0,41 V a 0,73 V para a Pt policristalina o diâmetro do semicírculo diminui com o aumento do potencial decorrente do processo de ativação da superfície do eletrocatalisador. Consequentemente, a resistência de transferência de carga também diminui com o aumento do potencial entre 0,41 V a 0,73 V. Esse comportamento pode ser relacionado à oxidação das moléculas de metanol com espécies OH_{ads} proveniente da dissociação de água que estão adsorvidas sobre a superfície metálica da Pt. Com a oxidação alguns sítios de Pt ficam livres para que outras moléculas de metanol possam se adsorver sobre a superfície metálica do eletrocatalisador. O aumento rápido da corrente em 0,6 V no VC para a Pt na presença de metanol (Figura 13 e Figura 14) indica que os radicais hidroxilas quimissorvidos aumentam significativamente a oxidação eletroquímica do metanol, o que podemos notar nessa região de potenciais uma diminuição brusca do diâmetro do semicírculo e conseqüente, da resistência da transferência de carga. Em potenciais mais positivos entre 0,75 V a 0,83 V o semicírculo aumenta, aumentando, conseqüentemente, a resistência de transferência de carga devido à formação de óxidos de platina sobre a superfície metálica do eletrocatalisador. A partir do potencial 0,59 V pode-se observar um comportamento indutivo no fim de baixas freqüências característico de intermediários adsorvidos na superfície metálica da Pt. O comportamento indutivo frequentemente é observado em sistemas contendo intermediários adsorvidos (Melnick e Palmore, 2001a). Danaee et al. (2009) pressupõe que o comportamento indutivo ocorre para característica do fenômeno de relaxação da geração de sítios ativos e adsorção de constituintes eletroativos como moléculas de metanol em sítios ativos.

A Figura 21 apresenta os diagramas de Nyquist para o processo da reação de oxidação do metanol com o intermetálico PtMn que foram obtidos para o intervalo de potenciais entre 0,29 V a 0,89 V referente a varredura positiva da VC.

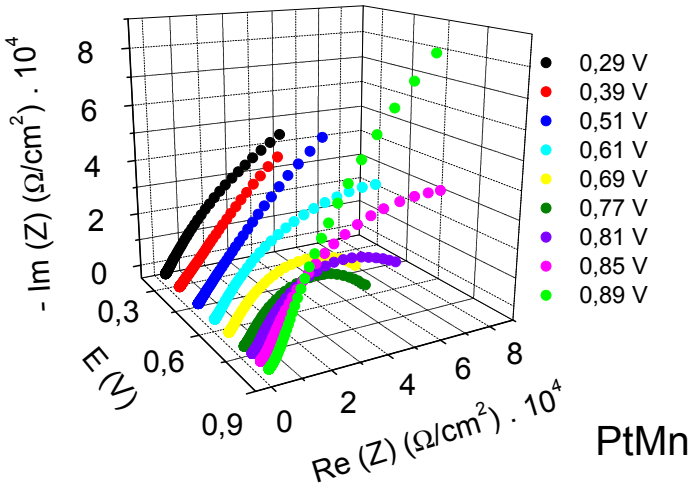


Figura 21: Espectros de EIE obtidos do processo da reação do metanol para a fase intermetálica PtMn em solução de CH_3OH 0,20 M e H_2SO_4 0,50 M.

A partir do potencial 0,34 V, potencial de início de oxidação do metanol para o PtMn obtido anteriormente, é possível encontrar algumas espécies provenientes da oxidação do metanol que podem causar a passivação dessa superfície, ou seja, que podem bloquear a superfície metálica impedindo que outras moléculas se adsorvam na superfície. Em potenciais mais positivos que 0,61 V a oxidação eletroquímica das moléculas de metanol aumentam o que pode ser indicado pela formação inicial de um semicírculo na região de baixas frequências. Nenhum comportamento indutivo foi observado no fim de baixas freqüências, o que não é possível discutir informações provenientes da adsorção de intermediários de reação. Na região de potenciais entre 0,51 V a 0,77 V observa-se uma diminuição do diâmetro do semicírculo com o aumento do potencial, o que pode indicar a ativação da superfície do eletrocatalisador. Consequentemente, a resistência de transferência de carga diminui nessa mesma região de potencial com o aumento do potencial, devido a oxidação das espécies que estão adsorvidas sobre a superfície metálica da Pt com espécies que contém oxigênio, consequentemente, nessa região de potenciais, OH_{ads}. Em potenciais mais positivos ocorre a formação mais intensa de óxido de Mn dificultando a adsorção de novas moléculas de metanol aumentando, consequentemente, a R_{ct}.

Os gráficos de Nyquist 3D para o processo da oxidação do metanol para o intermetálico PtSb são apresentados na Figura 22.

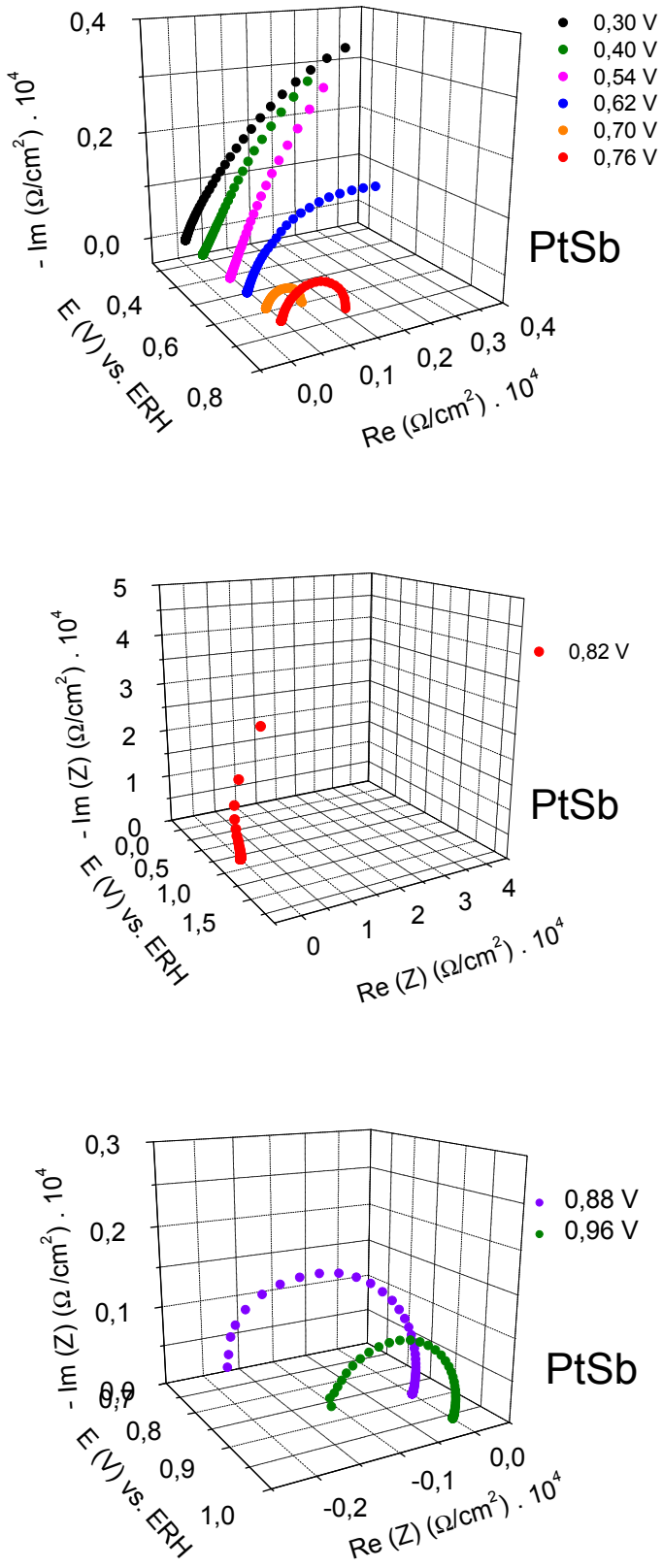


Figura 22: Espectros de EIE obtidos para o processo da reação do metanol para a fase intermetálica PtSb em solução de CH_3OH 0,20 M e H_2SO_4 0,50 M.

Os espectros de EIE para a oxidação do metanol sobre o intermetálico PtSb foram realizados para os potenciais entre 0,30 V a 0,96V. Um comportamento indutivo pouco significativo foi observado no fim de baixa freqüência característico da adsorção de intermediários da reação de oxidação. Entre os potenciais 0,54 V e 0,70 V o diâmetro do semicírculo e, consequentemente, o valor de R_{ct} diminui com o aumento do potencial devido à ativação da superfície do eletrocatalisador. O aumento rápido na corrente em 0,6 V no voltamograma cíclico na presença de metanol indica que os radicais hidroxilas quimissorvidos aumentam significativamente a oxidação eletroquímica do metanol, o que podemos notar uma diminuição brusca do diâmetro do semicírculo e conseqüente, da resistência da transferência de carga. Nos potenciais 0,70 V e 0,76 V o semicírculo aumenta, aumentando conseqüentemente a resistência de transferência de carga devido à formação de óxido de Sb que dificulta a adsorção de novas moléculas de metanol. Em potenciais mais positivos, 0,88 V e 0,96 V, o valor negativo da R_{ct} no diagrama de Nyquist é decorrente da formação de óxido de Sb que bloqueia a superfície do eletrocatalisador causando a sua passivação. Segundo Danaee et al. (2009), a passivação da superfície do eletrodo acontece quando a curva de baixa freqüência apresenta resistência de carga negativa. O estudo realizado por Melnick e Palmore (2001a) também supõe que em potenciais mais positivos a resistência de transferência de carga é negativa devido à passivação da superfície do eletrodo proveniente da formação reversível de espécies de óxidos frequentemente radicais hidroxila quimissorvidos.

O mesmo comportamento citado anteriormente para o processo da reação do metanol sobre os intermetálicos PtMn e PtSb podemos observar nos diagramas de Nyquist mostrado na Figura 23 para o processo de oxidação do metanol com o intermetálico PtSn. Nos potenciais 0,60 V e 0,68 V observa-se um comportamento indutivo no fim de baixas freqüências e um aumento da curva indutiva com o aumento desses potenciais proveniente da presença de intermediários adsorvidos que recobrem rapidamente a superfície metálica do eletrocatalisador. No potencial 0,86 V a resistência de transferência de carga é negativa devido à passivação da superfície do eletrodo proveniente da formação de óxidos de Sn. Melnick e Palmore (2001b) em uma outra publicação afirma que esse comportamento indica a passivação da superfície do eletrodo proveniente da formação de OH quimissorvido, espécies que mais se acredita ser formada durante

a descarga da água em Pt em solução de ácido sulfúrico em potenciais acima de 700 mV.

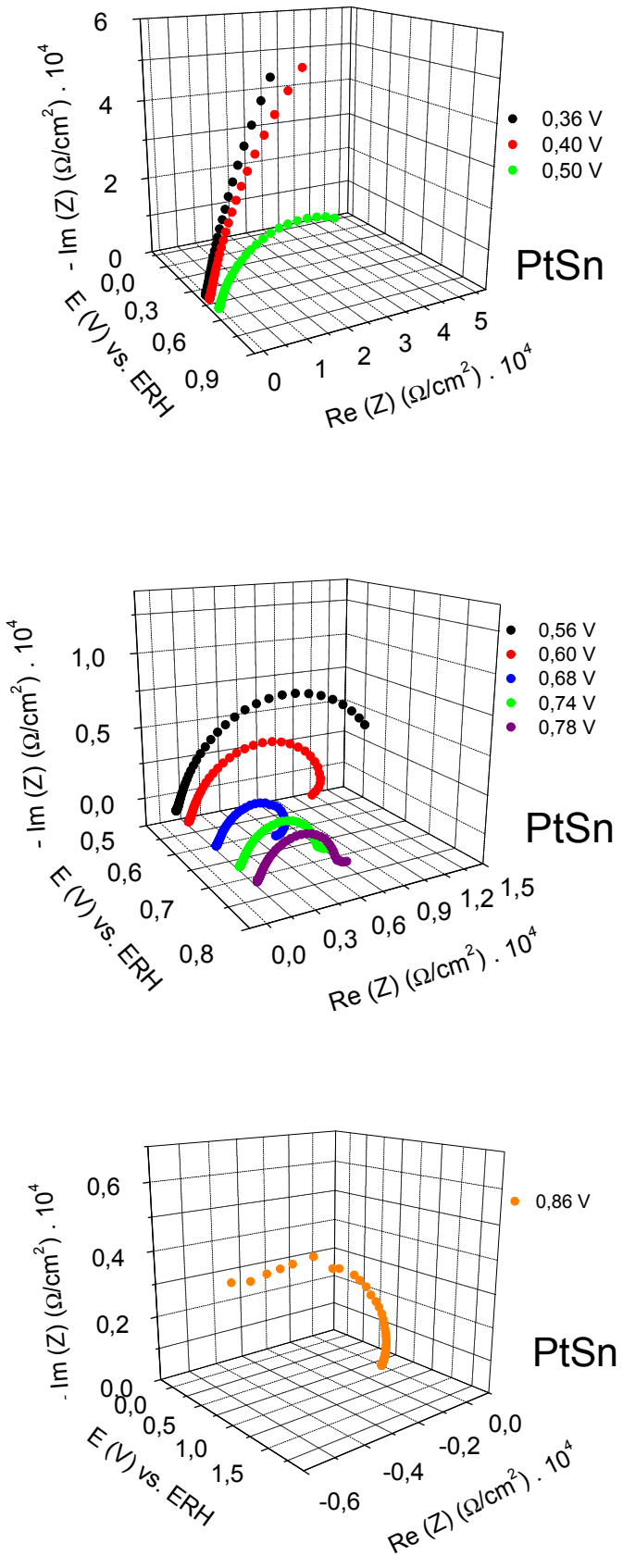


Figura 23: Espectros de EIE obtidos para o processo da reação do metanol sobre a fase intermetálica PtSn em solução de CH_3OH 0,20 M e H_2SO_4 0,50 M.

Comparando-se os resultados expostos anteriormente para os espectros de EIE podemos concluir que o intermetálico PtSn apresentou uma ativação da superfície em potenciais menos positivo comparado a Pt para a reação de oxidação do metanol e os intermetálicos PtMn e PtSb apresentaram uma ativação da superfície em potenciais próximo a Pt. A Pt, PtSb e PtSn apresentaram comportamento indutivo característico da adsorção de intermediários de reação, como por exemplo, CO_{ads}. Em potenciais mais positivos para a reação de oxidação do metanol sobre a superfície dos intermetálico PtSb e PtSn acarretou no bloqueio da superfície desses materiais devido a formação de óxidos de Sb e Sn, respectivamente.

A Figura 24 apresenta os gráficos do ângulo de fase *versus* freqüência para o processo da oxidação do metanol para a Pt policristalina e para os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn.

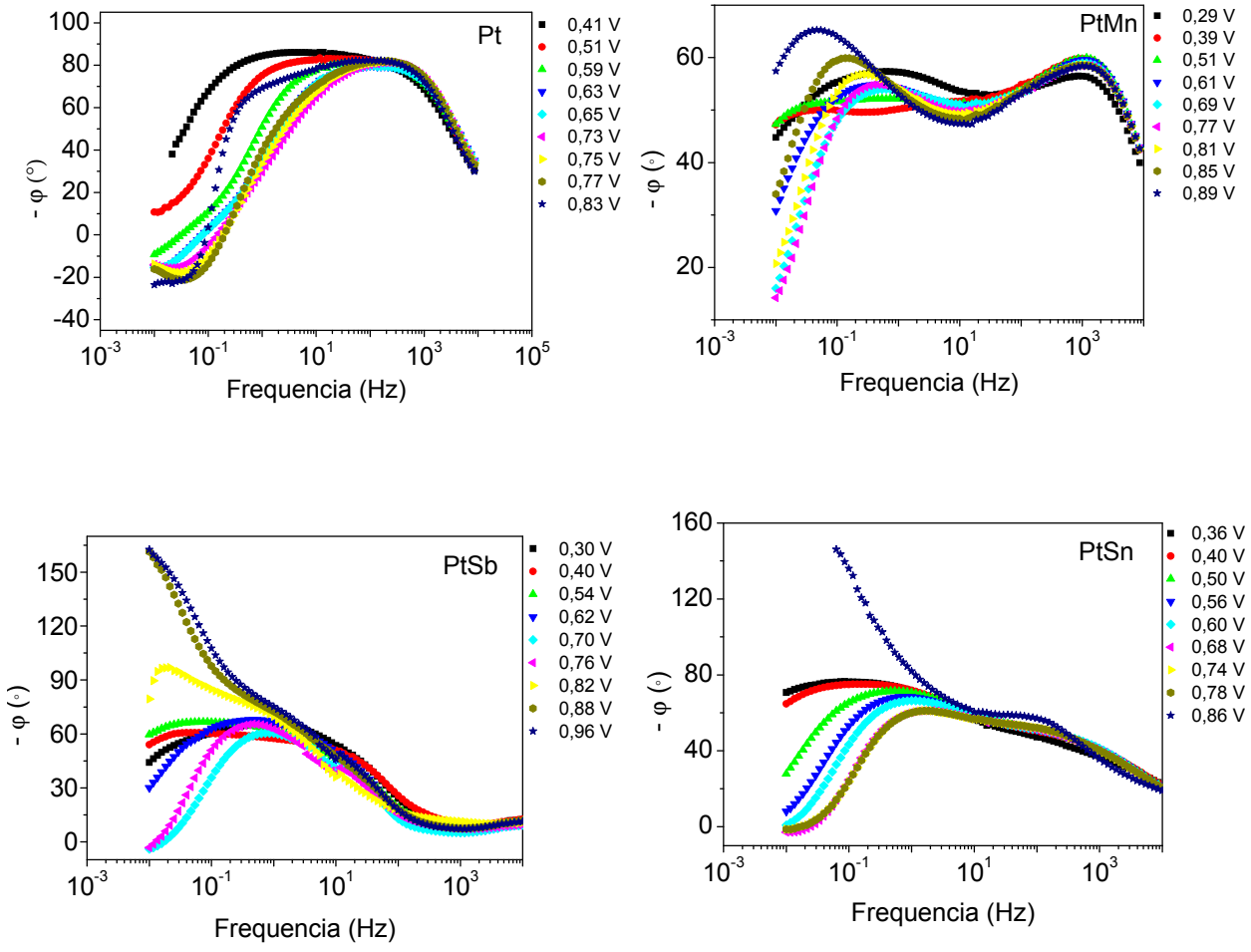


Figura 24: Diagramas de Bode em diferentes potenciais obtido para o processo da reação do metanol para o eletrodo da Pt policristalina, PtMn, PtSb e PtSn em solução de CH_3OH 0,20 M e H_2SO_4 0,50 M.

Nos digramas de Bode podemos observar para a reação de oxidação do metanol com a Pt policristalina ângulos de fase negativo para potenciais mais positivos que 0,59 V. Ângulos de fase negativo são indicativo de comportamento indutivo e esse comportamento indutivo frequentemente é observado em sistemas contendo intermediários adsorvidos. Um comportamento indutivo menos intenso podemos observar para os potenciais 0,70 V e 0,76 V para o PtSb e 0,60 V, 0,68 V, 0,74 V e 0,78 V para o PtSn. O processo de oxidação do metanol com a fase intermetálica PtMn não apresenta ângulo de fase negativo. Esse comportamento indica que a Pt foi ligeiramente mais afetada pela adsorção de intermediários e produtos da reação comparado aos intermetálicos PtSb e PtSn.

Ângulos de fase maior que 90° indicam a presença de resistência de transferência de carga negativo que normalmente resulta da passivação da superfície do eletrodo (Melnick e Palmore, 2001a). Ângulos de fase maior que 90° nos diagramas de Bode são observados para os potenciais 0,82 V, 0,88 V e 0,96 V para o PtSb e 0,86 V para o PtSn. É possível supor que essa passivação da superfície do eletrodo é devido a formação de óxidos sobre a superfície do eletrocatalisador dificultando à adsorção de novas espécies sobre a superfície metálica.

Com base nos espectros de EIE para o processo da reação do metanol obtidos para cada potencial e para cada eletrodo de trabalho, foi realizado o ajuste matemático dos dados experimentais e simulação do circuito eletrônico equivalente que melhor descreve o sistema utilizando o software “ZView”. Foram obtidos os gráficos de Nyquist com o ajuste matemático da curva experimental e como forma representativa dos demais potenciais alguns diagramas de Nyquist estão representados na Figura 25 onde nota-se uma boa sobreposição da curva teórica com a curva experimental. Foram ajustados valores para cada elemento da curva teórica com o objetivo de se obter o menor valor possível de porcentagem de erro da curva experimental em relação a curva teórica do potencial analisado. Quanto menor o valor da porcentagem do erro, melhor é o ajuste dos resultados experimentais e teóricos.

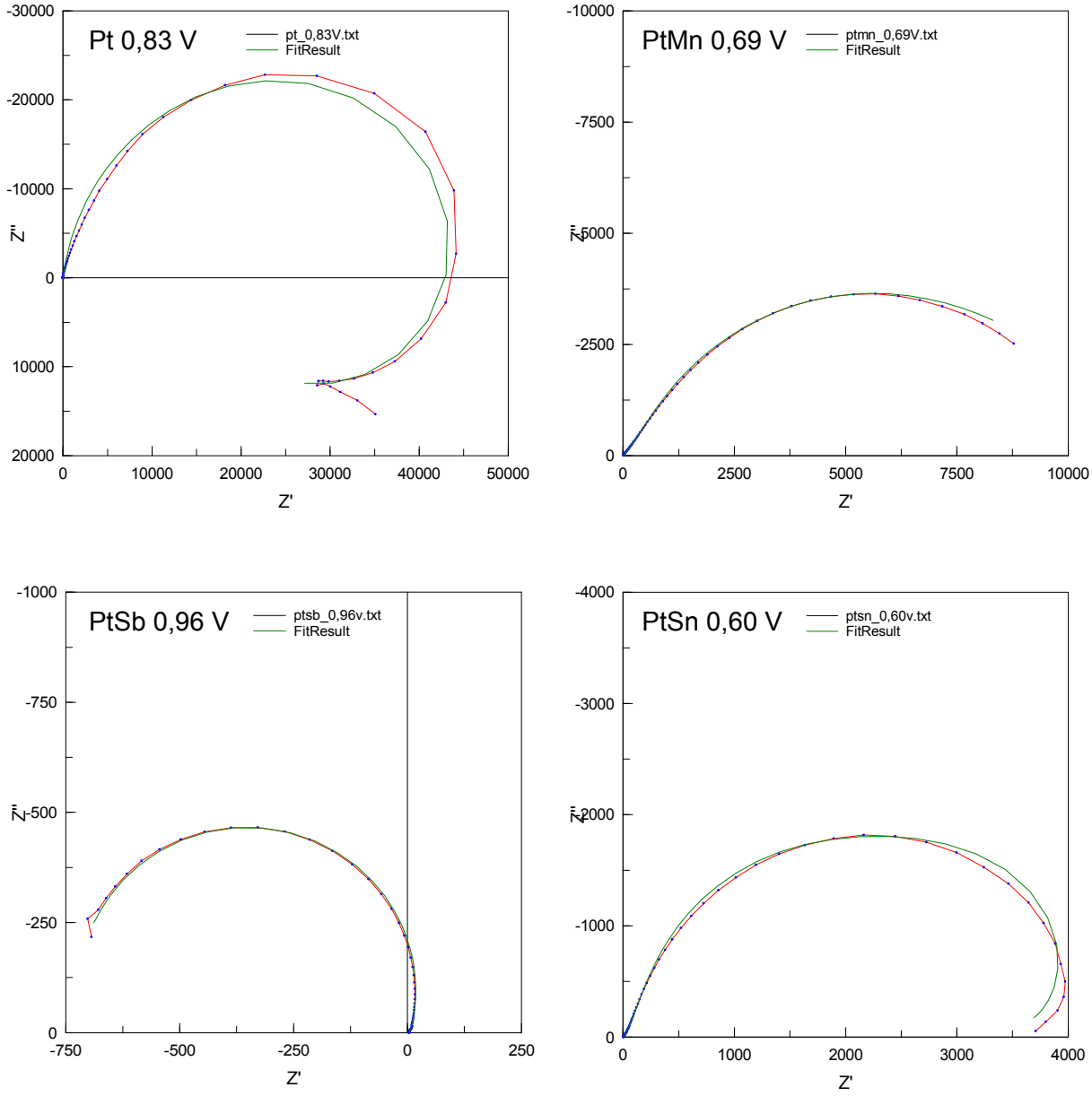


Figura 25: Diagrama de Nyquist com a curva teórica sobreposta a curva experimental obtido para o processo da reação do metanol para a Pt policristalina e para os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn como forma representativa dos demais potenciais.

Os circuitos elétricos equivalentes obtidos do ajuste matemático dos dados experimentais referente a cada potencial da varredura positiva da VC obtido da reação de oxidação do metanol para a Pt policristalina e para os intermetálicos são apresentados na Figura 26 e os valores desses elementos dos circuitos foram utilizados para parâmetros relevantes no estudo de mecanismo de reação. Para uma melhor facilidade de representação, cada circuito equivalente é representado por uma letra como R, R', C', C, L, L'.

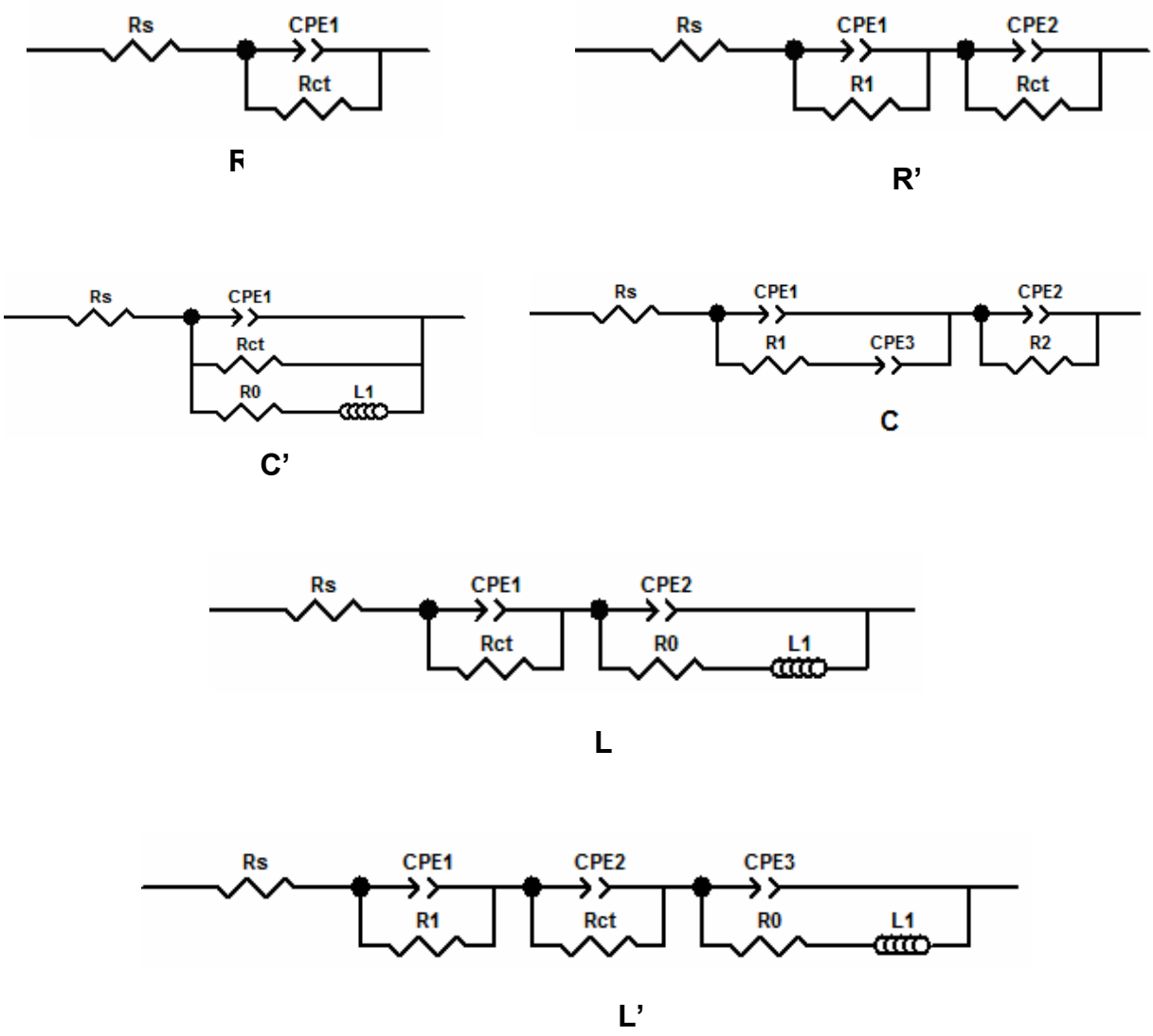


Figura 26: Circuitos elétricos equivalentes obtidos dos espectros de EIE para o processo da reação de metanol para a Pt policristalina e para os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em solução de CH_3OH 0,20M e H_2SO_4 0,50M.

Os circuitos obtidos nas diferentes regiões de potenciais estão representados na Tabela 10.

Tabela 10: Circuito equivalente obtido para o processo da reação do metanol para a Pt policristalina e para os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em diferentes regiões de potenciais da varredura positiva da voltametria cíclica.

Ânodos	**E (V)**	**Circuito Equivalente representado por:**
Pt	0,41 – 0,51	R
	0,59 – 0,83	C’
PtMn	0,29 – 0,89	C
PtSb	0,30 – 0,62	R’
	0,70 – 0,82	L’
	0,88 – 0,96	R’
PtSn	0,36 – 0,56	R’
	0,60 – 0,78	L
	0,86	R’

A Figura 27 apresenta os gráficos de densidade de corrente obtido dos dados da cronoamperometria em comparação com os valores obtidos de $1/R_{ct}$ que é análogo à densidade de corrente que flui pela interface.

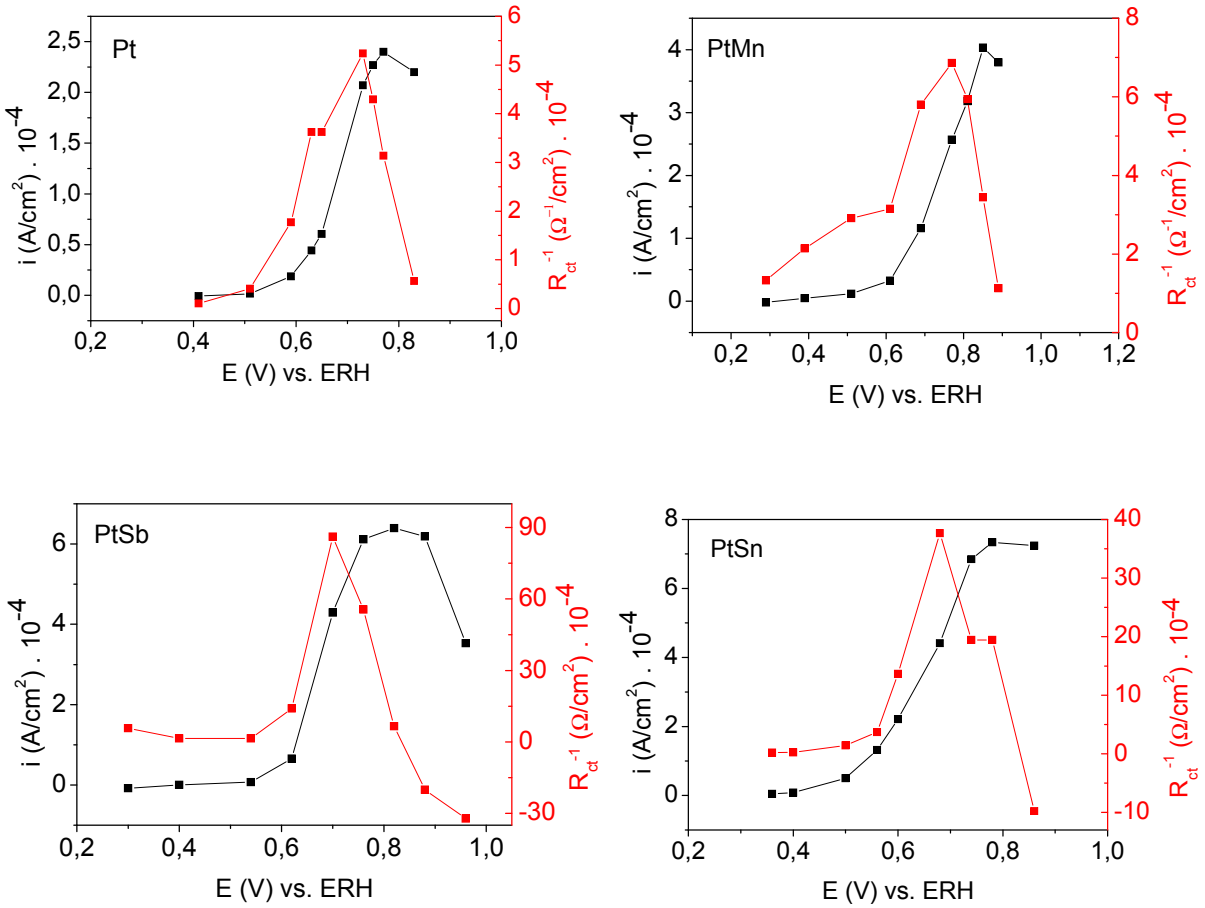


Figura 27: Gráficos da densidade de corrente obtido da técnica de cronoamperometria e valores de $1/R_{ct}$ obtido da técnica de EIE *versus* potencial dos eletrodos de Pt, PtMn, PtSb e PtSn em solução de CH_3OH 0,20M e H_2SO_4 0,50M, à temperatura ambiente.

O comportamento do gráfico da densidade de corrente obtida pela técnica de cronoamperometria com os valores obtidos de R_{ct}^{-1} para a reação de oxidação do metanol são similares, mas este último apresenta um decaimento de corrente em potenciais menos positivos comparado a corrente obtida pela técnica de cronoamperometria. O valor de R_{ct}^{-1} em potenciais menos positivos aumenta com o aumento do potencial até atingir um máximo em 0,73V para a Pt, 0,77V para o PtMn, 0,70 para o PtSb e 0,68 V para o PtSn. Esse aumento dos valores de R_{ct}^{-1} com o aumento do potencial é devido a ativação da superfície do eletrodo por espécies que contém oxigênio capaz de oxidar o CO_{ads} a CO_2, nessa região de potencial, OH_{ads}, proveniente da dissociação das moléculas de água. Após atingir um máximo, em potenciais mais positivo o valor de R_{ct}^{-1} apresenta uma diminuição abrupta devido à desativação da superfície do eletrodo pela formação de óxidos que dificultam a

adsorção de novas moléculas de metanol. A reação de oxidação do metanol para o eletrodo de PtSb e PtSn apresenta valores de R_{ct}^{-1} negativo para potenciais mais positivos característico da passivação da superfície do eletrodo observado na Figura 22 e 23 proveniente da formação de óxidos sobre a superfície metálica. De acordo com um estudo realizado por Otomo et al. (2004) a reação de oxidação do metanol sobre catalisadores de Pt suportados em carbono o R_{ct}^{-1} aumenta até 650 mV devido a ativação da superfície e em potenciais mais positivos que 650 mV o valor de R_{ct}^{-1} diminui com o aumento do potencial devido a formação de espécies de óxido na superfície da Pt impedindo a adsorção das moléculas de álcoois na superfície da Pt.

Os gráficos de R_{ct} e CPE (Elemento de Fase Constante) *versus* potencial e a varredura positiva do voltamograma cíclico para o processo da reação do metanol sobre a Pt policristalina e fases intermetálicas ordenadas de PtMn, PtSb e PtSn são apresentados na Figura 28.

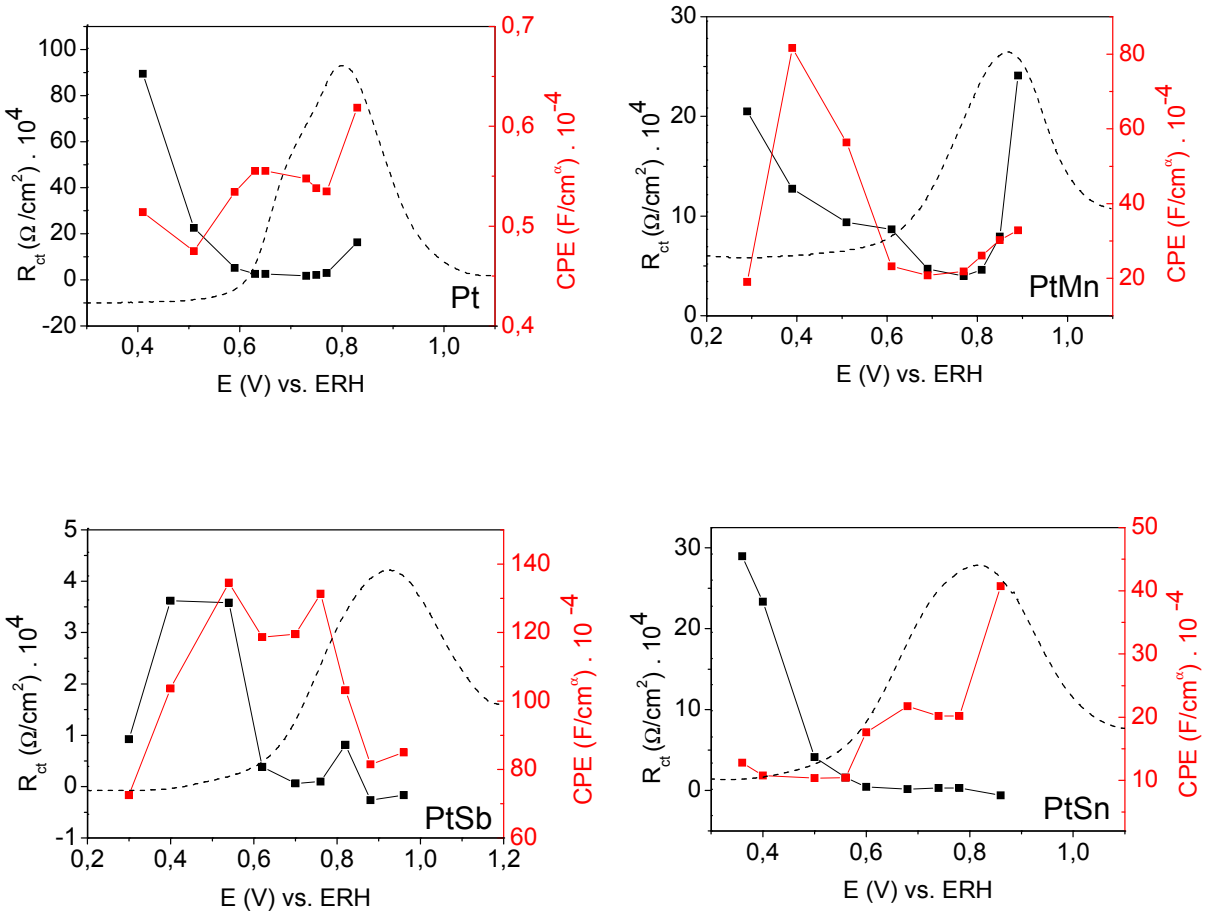


Figura 28: Gráficos do elemento de fase constante, resistência da transferência de carga versus potencial e varredura positiva do voltamograma cíclico dos eletrodos de Pt, PtMn, PtSb e PtSn em solução de CH_3OH 0,20 M e H_2SO_4 0,50 M, à temperatura ambiente.

Na análise dos resultados obtidos na Figura 28, é possível verificar para o processo da oxidação do metanol com os intermetálicos valores menores de R_{ct} quando comparado a Pt policristalina, principalmente para o PtSb, indicando que necessita de uma demanda energética menor para que ocorra a oxidação do metanol. Esse comportamento relaciona-se aos intermetálicos apresentarem menor susceptibilidade aos intermediários da reação que podem consequentemente aumentar a resistência da transferência de carga quando adsorvidos sobre a superfície. Constata-se, entretanto, que para a Pt policristalina em potenciais mais positivos que 0,51V; para o PtSb em potenciais mais positivos que 0,3 V e para o PtSn em potenciais mais positivos que 0,56 V, a C_{ads} apresenta um aumento significativo devido a ativação da superfície do eletrodo. Essa ativação é decorrente da presença de espécies que contém oxigênio que são eficientes no processo de

oxidação de intermediários de reação aumentando a capacidade de adsorção de novas moléculas de metanol. Em potenciais onde a resistência de transferência de carga é mínima, pode-se observar na maioria dos potenciais o máximo de capacidade de adsorção.

A partir do gráfico ln R_{ct}^{-1} vs. potencial foi possível obter o coeficiente angular de Tafel (*b* dado em mV dec^{-1}) e a densidade de corrente de troca (i_0 dado em mV cm^{-2}) para a técnica de EIE do processo da reação de metanol. As curvas de Tafel da reação de oxidação do metanol para a Pt policristalina e para as fases intermetálicas ordenadas de PtMn, PtSb e PtSn obtido do valor de R_{ct}^{-1} são apresentados na Figura 29 com o qual foi possível determinar o valor de *b* e calcular i_0.

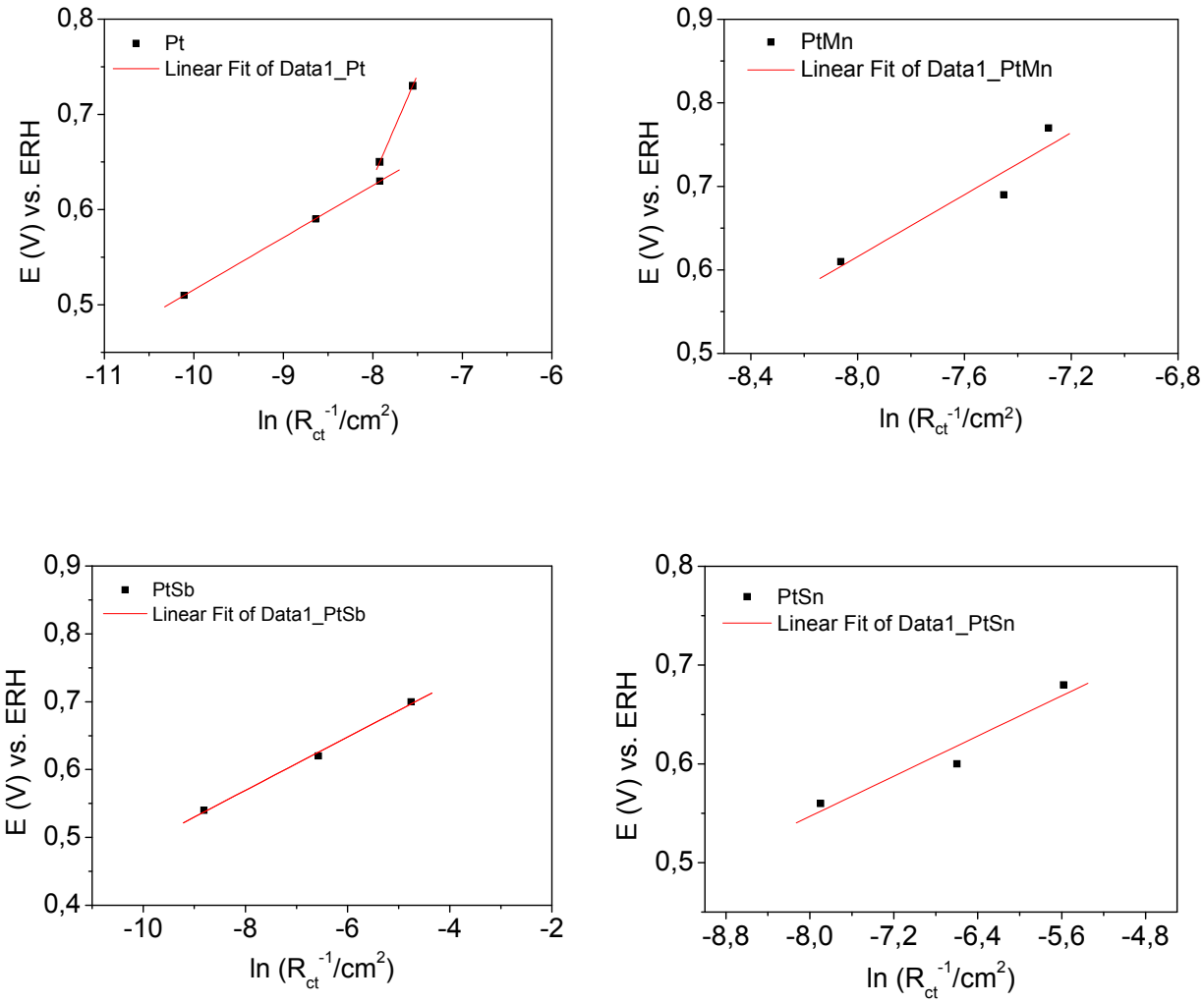


Figura 29: Curvas de Tafel (E vs. ln (R_{ct}^{-1}/cm^2)) para o processo da reação do metanol para a Pt policristalina e para os intermetálicos PtMn, PtSb e PtSn em solução de CH_3OH 0,20 M e H_2SO_4 0,50 M.

A Tabela 11 apresenta o valor de *b* e i_0 obtido para a técnica de EIE e para a técnica de cronoamperometria para o processo de reação do metanol para os eletrodos de Pt e para os intermetálicos. Esses valores foram tabelados para uma possível comparação visto que essas duas técnicas ocorrem em estado estacionário. A técnica de cronoamperometria fornece informações sobre a avaliação eletroquímica enquanto a técnica de impedância além de fornecer informações sobre a avaliação eletroquímica também possibilita fornecer informações sobre a perturbação do sistema, ou seja, é uma técnica que fornece informações mais detalhadas.

Tabela 11: Análise cinética da reação da oxidação de metanol para a técnica de EIE e cronoamperometria obtida para a Pt policristalina e para as fases intermetálicos ordenadas PtMn, PtSb e PtSn em ácido sulfúrico, à temperatura ambiente.

MATERIAL	**EIE**		**Cronoamperometria**	
	b **(mV.dec^{-1})**	***i_0*** **(mA.cm^{-2})**	***b*** **(mV.dec^{-1})**	***i_0*** **(mA.cm^{-2})**
Pt	55	$3,9 \times 10^{-17}$	57	$6,8 \times 10^{-19}$
	217	----------	131	----------
PtMn	185	$4,8 \times 10^{-9}$	60	$2,2 \times 10^{-18}$
			121	$2,4 \times 10^{-12}$
PtSb	39	$3,2 \times 10^{-20}$	61	$5,2 \times 10^{-17}$
			848	----------
PtSn	51	$1,8 \times 10^{-16}$	81	$1,5 \times 10^{-13}$
			155	----------

A Pt policristalina apresentou duas regiões lineares para as duas técnicas, uma região linear com coeficiente angular próximo a 60 mV.dec^{-1} na região de potenciais mais baixos, apontando que a etapa determinante da velocidade é referente a segunda transferência eletrônica. Para a técnica de EIE, em valores mais positivos, a Pt apresentou um valor de *b* anômalo (217 mV.dec^{-1}), dessa forma não é

possível tecer nenhuma consideração plausível sobre seu mecanismo. O comportamento das duas regiões lineares pode ser interpretado em função da mudança do mecanismo e da etapa determinante da velocidade para a oxidação do metanol sobre a superfície metálica do material eletródico. De acordo com Bockris et al. (2000) o declive de Tafel para a oxidação do metanol em solução ácida é 55-60 $mV.dec^{-1}$ na região de potenciais entre 0,4V – 0,5V e quando o potencial do eletrodo de trabalho é mais positivo, o declive de Tafel muda para 110 $mV.dec^{-1}$. Essa mudança de mecanismo para potenciais mais positivos pode-se supor que é característico da formação de óxidos na superfície metálica. O coeficiente de Tafel previsto para o PtMn é de 185 $mV.dec^{-1}$ característico da primeira transferência eletrônica, no entanto este mecanismo não pode ser categoricamente afirmado visto que o coeficiente de Tafel previsto para ele é de 120 $mV.dec^{-1}$, dessa forma outros tipos de processos podem estar ocorrendo concomitantemente e que estejam causando essa variação no parâmetro de Tafel. O PtSb e PtSn apresentaram para a técnica de EIE um coeficiente de Tafel de 39 $mV.dec^{-1}$ e 51 $mV.dec^{-1}$, respectivamente. Esses valores apontam que a etapa determinante da reação é correspondente a segunda transferência eletrônica.

Portanto, a reação de oxidação do metanol utilizando os intermetálicos para a técnica de EIE apresentou somente uma região linear diferentemente para a técnica de cronoamperometria onde foram observadas duas regiões lineares. Essa mudança do mecanismo da reação de oxidação do metanol para os intermetálicos na técnica de EIE pode ser analisada e confirmada observando a variação dos espectros de impedância.

Na Figura 20 podemos observar uma variação do espectro de impedância da reação de oxidação do metanol para a Pt policristalina no potencial de 0,63 V no qual surge um semicírculo capacitivo com comportamento indutivo confirmando a presença das duas regiões lineares obtidas pela curva de Tafel. Os espectros obtidos para o processo da reação do metanol para o intermetálico PtMn (Figura 21) apresenta uma mudança no potencial de 0,69 V com o aparecimento de um semicírculo capacitivo. Os espectros da reação para o PtSb (Figura 22) no potencial de 0,70 V um semicírculo capacitivo com comportamento indutivo é formado, em 0,82 V ocorre uma alteração do espectro e 0,88 V o espectro apresenta uma R_{ct} com valor negativo. Os diagramas de Nyquist para o processo da reação do metanol para o intermetálico PtSn (Figura 23) apresenta uma alteração no espectro de impedância

no potencial de 0,60 V visto que também ocorre o aparecimento de um semicírculo com comportamento indutivo e em 0,86 V o semicírculo apresenta um valor de R_{ct} negativo. Essas variações dos espectros de EIE da reação de oxidação do metanol para os intermetálicos confirmam o aparecimento das duas regiões lineares para a curva de Tafel obtido para a técnica de cronoamperometria.

Os valores de i_0 obtido para o processo da reação do metanol utilizando a técnica de EIE, apresentados na Tabela 11, mostram valores superiores de i_0 para a reação do metanol utilizando os intermetálicos PtMn e PtSn quando comparado a Pt policristalina. Esse resultado demonstra uma maior atividade eletrocatalítica desses materiais para o processo da reação do metanol.

Atualmente é bem conhecido que a oxidação do metanol em eletrodos de Pt apresenta caminhos paralelos via formaldeído, ácido fórmico e via direta a CO_{ads} (BATISTA et al., 2004; IWASITA, 2002). A adsorção do metanol via reação direta a CO_{ads} envolve vários passos de desidrogenação da molécula de metanol com formação de diferentes espécies (BATISTA et al., 2004; BATISTA et al., 2003; BOCKRIS e KHAN,1993; BOCKRIS et al.,2000):

$$Pt + CH_3OH \rightarrow Pt - CH_2OH + H^+ + e^- \quad (11)$$

$$Pt + Pt - CH_2OH \rightarrow Pt_2 - CHOH + H^+ + e^- \quad (12)$$

$$Pt + Pt_2 - CHOH \rightarrow Pt_3 - COH + H^+ + e^- \quad (13)$$

$$Pt_3 - COH \rightarrow Pt - CO + H^+ + e^- \quad (14)$$

A seqüência da quimissorção de metanol via desidrogenação, como segue as equações 11, 12, 13 e 14 é possível na presença de sítios de platina vizinhos posicionados em uma certa configuração (SITTA e VARELA, 2008) e na realidade a quebra da ligação C-H (E_{diss} = 414,2 KJ/mol) é ligeiramente mais favorável que a quebra da ligação O–H (E_{diss} = 462,75 KJ/mol) (BATISTA et al., 2004). Na presença de poucos sítios de Pt disponíveis devido à presença de espécies quimissorvidas fortemente, a quebra da ligação O-H se torna mais provável, e a adsorção via formação metóxido pode ser favorecida (SITTA e

VARELA, 2008). Portanto, a molécula de metanol pode ser adsorvida via átomo de oxigênio o qual então elimina um átomo de hidrogênio formando metóxido adsorvido, H^+ e entregando um elétron para o metal. O metóxido pode eliminar um segundo elétron formando formaldeído que dessorve da superfície da Pt (BATISTA et al., 2003):

$$Pt + CH_3OH \rightarrow Pt - OHCH_3 \quad (15)$$

$$Pt - OHCH_3 \rightarrow Pt - OCH_{3\ (metóxido)} + H^+ + e^- \quad (16)$$

$$Pt - OCH_{3\ (metóxido)} \rightarrow HCHO + H^+ + e^- \quad (17)$$

Atualmente ainda não se tem um conhecimento exato sobre os passos da desidrogenação da molécula de metanol. Dessa forma, não é possível tecer nenhuma consideração plausível sobre quais das etapas anteriormente apresentadas seria a etapa determinante da velocidade. Podemos supor diante dos resultados apresentados que a etapa determinante do mecanismo da reação do metanol em potenciais menos positivos para a Pt, PtMn, PtSn e PtSn é referente a segunda transferência eletrônica e para potenciais mais positivos, com exceção do PtSb, a etapa determinante da velocidade é referente a primeira transferência eletrônica. Essa mudança do mecanismo e consequentemente da etapa determinante da velocidade são decorrentes da formação de óxidos sobre a superfície metálica do eletrocatalisador que dificulta a adsorção de outras moléculas de metanol. Esse fato explica a etapa determinante da velocidade para potenciais mais positivos ser referente a primeira transferência eletrônica.

Dessa forma, os resultados obtidos pela técnica de EIE demonstrou ser uma técnica eficiente no estudo mecanístico da reação de oxidação do metanol sobre Pt e fases intermetálicas ordenadas PtMn, PtSb e PtSn, uma vez que a molécula de metanol é uma molécula mais simples quando comparado a outros álcoois. Essa técnica também se mostrou eficiente para obter a etapa determinante da velocidade nas regiões de potenciais estudados e informações de intermediários adsorvidos sobre a superfície dos intermetálicos. É uma técnica mais detalhada visto

que além de fornecer informações sobre a avaliação eletroquímica também possibilita fornecer informações sobre a perturbação do sistema.

5 CONCLUSÕES

Estudos eletroquímicos utilizando a técnica de VC mostraram que durante os vinte ciclos realizados não houve deslocamento do potencial de pico anódico, o que permite sugerir que os materiais investigados apresentaram estabilidade eletroquímica nas condições experimentais utilizadas, não ocorrendo mudança na composição do eletrodo ou até mesmo perda de material do eletrodo para a solução. O PtMn, PtSb e PtSn apresentaram um deslocamento para valores menos positivos do potencial de início de oxidação e uma densidade de corrente de pico superior em relação a Pt policristalina, qualificando-os como eletrocatalisadores eficientes para a oxidação do metanol.

No estudo em estado estacionário pela técnica de cronoamperometria, os intermetálicos também apresentaram uma densidade de corrente de pico superior e um deslocamento do potencial de início de oxidação para potenciais menos positivos quando comparado a Pt policristalina. Tanto a Pt como os intermetálicos apresentaram um comportamento de Tafel com duas regiões lineares característicos da mudança do mecanismo e da etapa determinante da velocidade da reação com o aumento do potencial.

Na análise do diagrama de Nyquist e de Bode a Pt e os intermetálicos PtSb e PtSn apresentaram semicírculo com comportamento indutivo característico do comportamento de intermediários adsorvidos. Os intermetálicos PtSb e PtSn apresentaram um comportamento indutivo menos acentuado comparado a Pt policristalina. Em potenciais mais positivos para o processo da reação do metanol, os intermetálicos PtSb e PtSn apresentaram uma passivação da superfície desses materiais devido a formação de óxidos de Sb e Sn respectivamente. O declive de Tafel para a técnica de EIE obtido com a finalidade de comparação com os resultados do declive de Tafel para a técnica de cronoamperometria, apresentou duas regiões lineares somente para a Pt policristalina, enquanto a mudança do mecanismo para os intermetálicos foi analisada e comprovada pela alteração dos diagramas de Nyquist.

A etapa determinante do mecanismo da reação de oxidação do metanol para a Pt, PtMn e PtSn é referente a segunda transferência eletrônica e para potenciais mais positivos a etapa determinante da velocidade é referente a primeira

transferência eletrônica. Para o PtSb em potenciais menos positivos a etapa determinante da velocidade é referente a segunda transferência eletrônica e para potenciais mais positivos o valor do coeficiente angular de Tafel é anômalo.

Diante desses resultados pode-se concluir que esse estudo obteve informações cinéticas e mecanísticas importantes da reação da oxidação do metanol sobre a superfície metálica dos intermetálicos e apresentaram resultados satisfatórios frente à oxidação do metanol quando comparado a Pt policristalina, caracterizando-os como materiais eletródicos promissores para utilização como ânodos em uma DMFC.

6 REFERÊNCIAS

ÂNGELO, A.C.D. Micro-produção de energia elétrica: solução para o Brasil? **Jornal da Ciência**, Brasil, v.2060, 2002. Disponível em: http://www.jornaldaciencia.org.br/Detalhe.jsp?id=3003. Acesso em: 18 abr. 2010.

ANTONIASSI, B.S.. **Estudo da eletrocatálise das reações de oxidação de ácido fórmico e metanol sobre fases intermetálicas ordenadas Pt-M (M = Mn, Mo, Pb, Sb e Sn).** 2006. 140 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, São Paulo, 2006.

BAGOTZKI, V. S.; VASSILYEV, Y.B.. Mechanism of eletro-oxidation of methanol on the platinum electrode. **Electrochimica Acta**. v.12, n.9, 1323-1343. 1967.

BAGOTZKY, V.S.; VASSILIEV, Yu.B.; KHAZOVA, O.A.. Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals. **Journal Electroanalytical Chemistry**. v. 81, p. 229-238. 1977.

BATISTA, E.A.; MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J.; IWASITA, T.. New insight into the pathways of methanol oxidation. **Electrochemistry Communications**. v. 05, p. 843-846. 2003.

_____. New mechanistic aspects of methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. V. 571, p. 273-282. 2004.

BOCKRIS, J.O.M., CONWAY, B.E., WHITE, R.E.. **Modern Aspects of Electrochemistry.** In: BEDEN, B.; LÉGER, J. M.; LAMY, C.. New York: Plenum Press. v. 22, p 97. 1992.

BOCKRIS, J. O.M.; KHAN, S.U.M.. **Surface Electrochemistry: A molecular level Approach.** New York: Plenum Press. 1993. 1014 p.

BOCKRIS, J.O.M., REDDY, A.K.N.; GAMBOA-ALDECO, M.. **Modern Electrochemistry: Fundamentals of Electrodics**. 2 ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000. 1534p..

BOCKRIS, J.O.M.; WHITE, R.E.. **Modern Aspects of Electrochemistry**. In: LAMY, C.; LÉGER, J.-M.; SRINIVASAN, S.. Direct Methanol Fuel Cells: From a Twentieth

Century Electrochemist's Dream to a Twenty-first Century Emerging Technology. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers. v. 34, 2001.

BREITER, M.W.. **Electrochemical Processes in Fuel Cells**. Berlin: Springer – Verlag, 1969. 274p..

_____. On the nature of reduced carbon dioxide. **Electrochimica Acta**. v.12, n.9, 1213-1218. 1967.

BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M.A.. **Eletroquímica: princípios, métodos e aplicações**. New York: Oxford University Press, 1993.

CAMARA, G.A.; LIMA, R.B.; IWASITA, T. Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications**. v.06, p.812-815. 2004.

CARVALHO, L. A.. **Aplicação da teoria ac de eletrodos porosos na investigação da cinética de dispositivos eletrocatalíticos**. 2008. 175f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Química). USP, Ribeirão Preto, 2008.

CARVALHO, L.A.; DE ANDRADE, A.R., BUENO, P.R.. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**. v. 29, n.4, p. 796-804. 2006.

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. 4, n.2, p. 193-199. 2003.

CASADO-RIVERA, E.; VOLPE, D.J.; ALDEN, L.; LIND, C.; DOWNIE, C.; VÁZQUEZ-ALVAREZ, T.; ÂNGELO, 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, n.12, p.4043-4049. 2004.

CHRISTENSEN, P.A.; HAMNETT, A.. **Techniques e mechanisms in Electrochemistry.** 1 ed. London//Glasgow: Blackie Academic & Professional. 1994.

COGGER, N.D.; EVANS, N.J.. An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement. Manual Solartron Analytical. Solartron Limited, 1999.

DAMOS, F.S.; MENDES, R.K.; KUBOTA, L.T.. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química Nova**. V. 27, n. 6, p.970-979. 2004.

DANAEE, I.; JAFARIAN, M.; FOROUZANDEH, F.; GOBAL, F.; MAHJANI, M. G.. Electrochemical impedance studies of methanol oxidation on GC/Ni and GC/NiCu electrode. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 34, p. 859-869. 2009.

FREITAS, R.G.; ANTUNES, E.P.; PEREIRA, E.C.. CO and methanol electrooxidation on Pt/Ir/Pt multilayers electrodes. **Electrochimica Acta**. v. 54, p. 1999–2003. 2009.

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

GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L.M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J.. **Instrumental Methods in Electrochemistry.** In: AC techniques. Ellis Horwood Limited, 1990. cap.8, p.251-282.

HARRINGTON, D.A.; VAN DEN DRIESSCHE, P.. Equivalent circuits for some surface electrochemical mechanisms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. V. 567, p. 153–166. 2004.

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

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

LASIA, A.. Hydrogen evolution/oxidation reactions on porous electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 454, n.1-2, p. 115-121. 1998.

_____. Impedance of porous-electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 397, n. 1-2, p. 27-33. 1995.

_____. Nature of the two semi-circles observed on the complex plane plots on porous electrodes in the presence of a concentration gradient. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 500, n.1-2, p. 30-35. 2001.

LASIA, A.. Porous electrodes in the presence of a concentration gradient. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 428, n.1-2, p. 155-164. 1997.

LIMA, A.; COUTANCEAU, C; LÉGER, J.-M.; LAMY, C.. Investigation of ternary catalysts for methanol electrooxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**. V. 31, p. 379-386. 2001.

LIPKOWSKI, J.; ROSS, P.N. **Electrocatalysis. Frontiers of electrochemistry**. New York: Wiley-VCH. 1998. 376p.

MACDONALD, D.D.. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**. v. 51, p. 1376-1388. 2006.

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

MELNICK, R.E.; PALMORE, G.T.R. Impedance Spectroscopy of the Electro-oxidation of Methanol on Polished Polycrystalline Platinum. **Journal Physical Chemistry B.** v. 105, 1012-1025. 2001a.

_____. Time-Dependent Impedance of the Eletro-oxidation of Methanol on Polished Polycrystalline Platinum. **Journal Physical Chemistry B**. v.105, 9449-9457. 2001b.

MOFFATT, W.G. **Binary Phase Diagrams Handbook.** New York: General Electric Co. 1976.

OKAMOTO, H.; KON, W.; MUKOUYAMA, Y.. Five Current Peaks in Voltammograms for Oxidations of Formic Acid, Formaldehyde, and Methanol on Platinum. **Journal Physical Chemistry B**. v. 109, 15659-15666. 2005.

OLIVEIRA, R.T.S.; SANTOS, M.C.; MARCUSSI, B.G.; NASCENTE, P.A.P.; BULHÕES, L.O.S.; PEREIRA, E.C.. The use of a metallic bilayer for the oxidation of small organic molecules. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 575, p. 177-182. 2005.

OTOMO, J.; LI, X.; KOBAYASHI, T.; WEN, C.; NAGAMOTO, H.; TAKAHASHI, H.. AC-impedance spectroscopy of anodic reactions with adsorbed intermediates: electro-oxidations of 2-propanol and methanol on carbon-supported Pt catalyst. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 573, p. 99-109. 2004.

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, p.89-93, 2007.

PINTO, L.M.C. ; SILVA, E.R. ; CARAM, R. ; TREMILIOSI-FILHO, G.; ANGELO, A.C.D. . Preparation and characterization of ordered intermetallic platinum phases for electrocatalytic applications. **Intermetallics**. v. 16, 246-254. 2008.

SCACHETTI, T. P. **Estudo da Eletrocatálise 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.

SCHELL, M.. Mechanistic and fuel-cell implications of a tristable response in the electrochemical oxidation of methanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 457, p. 221-228. 1998.

SELAND, F.; TUNOLD, R.; HARRINGTON, D.A.. Impedance study of methanol on platinum electrodes. **Electrochimica Acta,** v. 51, n. 18, p. 3827-3840. 2006.

SITTA, E; VARELA, H.. On the open-circuit interaction between methanol and oxidized platinum electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**. v. 12, n. 5, p. 559-567. 2008.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica: Princípios e aplicações**. 2 ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. 2005. 220 p.

VIELSTICH, W.; GASTEIGER, H.A.; LAMM, A..**Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology and Applications.** Volume 2: Electrocatalysis. In: IWASITA, T.. Methanol and CO electrooxidation. New York: John Wiley & Sons, Ltd., 2003. p. 603 – 624.

WANG, Z.B.; CHU, Y.Y.; SHAO, A.F.; ZUO, P.J.; YIN, G.P.. Electrochemical impedance studies of electrooxidation of methanol and formic acid on Pt/C catalyst in acid medium. **Journal of Power Sources**. v. 190, 336-340. 2009.

WASMUS, S.; KUVER, A.. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 461, p. 14-31. 1999.

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

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

WHITE, P.S.; RODGERS, J.R.; LE PAGE, Y. CRYSTMET: a database of the structures and powder patterns of metals and intermetallics. **Acta Crystallography B**. v.58, p.343-348, 2002.

WIECKOWSKI, A.; SOBKOWSKI, J.. Comparative study of adsorption and oxidation of formic acid and methanol on platinized electrodes in acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 63, p. 365-377. 1975.

WOLYNEC, S.. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.

WU, G.; LI, L.; XU, B-Q.. Effect of electrochemical polarization of PtRu/C catalysts on methanol electrooxidation. **Electrochimica Acta**. v. 50, p. 1-10. 2004.

YUAN, X.; SUN, J.C.; BLANCO, M.; WANG, H.; ZHANG, J.; WILKINSON, D. P.. AC impedance diagnosis of a 500W PEM fuel cell stack. Part I: Stack impedance. **Journal of Power Sources**. v. 161, n.2, p. 920–928. 2006.

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

7 TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados apresentados nesse trabalho obter a velocidade intrínseca de cada etapa mecanística da reação de oxidação do metanol com a ajuda do Professor Dr. Andrzej Lasia da Universidade de Sherbrooke – Canadá.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo