

*Pietro Papa Lopes*

*Aproveitamento de Etanol em Células a Combustível: Eletrocatalise  
da Reação de Oxidação Direta e da Oxidação do Hidrogênio  
Contaminado por CO obtido por sua Reforma*

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em química.

Área de Concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

São Carlos

2013



## Agradecimentos

Durante toda jornada é necessário reconhecer e agradecer aqueles que te suportam e acreditam em seu caminho. Gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Edson A. Ticianelli pela amizade e confiança depositada em mim desde 2004, principalmente nos momentos em que a imagem do espelho não me parecia ser tão mais forte. Ao Dr. Valdecir Paganin pela paciência infinita de me escutar mesmo em seus momentos de pausa. Aos amigos de laboratório, Daniel, Flavio “Koxó”, Guilherme, Gustavo Pio, Maurício, Amanda, Emília, Fernanda, Liliane, Nathalia, Vanessa, Sabrina e Silvia, que vivenciaram meu estilo de trabalho com muito “humor” e paciência. Ao Dr. Nenad Markovic por ter me aceito em seu laboratório nos EUA para um estágio “sanduíche”, onde aprendi o real sentido de competição e profissionalismo científico. Aos colegas de laboratório Gustav Wiberg pelas discussões cíclicas e Nemanja Danilovic pela paciência quando minhas habilidades de comunicação falhavam. Aos amigos que fiz por onde passei, Roberta, Allan, Nathali, Tamara e Nadia, pelo companheirismo e estar por perto no momento certo.

Em especial quero agradecer aos amigos “irmãos” Bruno, Gustavo e Raphael pelo apoio em momentos necessários, conselhos precisos e pelas discussões científicas úteis e inúteis que permearam este trabalho. Por fim e não por menos quero agradecer minha família Rita, Diogo, Luigi e Camila pelos exemplos que moldaram em meu caráter. Isto eu levarei por toda minha vida. E claro, pelas agências de fomento FAPESP (DR: 2008/10529-0) e CAPES (PDEE: 1272-10-1) que proporcionaram o auxílio financeiro necessário a sobrevivência durante a realização deste projeto de doutorado.



## Resumo

Este trabalho compreende estudos das reações de oxidação de hidrogênio na presença de CO em células unitárias do tipo *Membrana Trocadora de Prótons* e da reação de oxidação de álcoois em meio alcalino em superfícies monocristalinas. Estes dois temas têm como base a utilização de etanol como vetor energético renovável para o uso em dispositivos eletroquímicos conversores de energia, como as células a combustível. O estudo do efeito de temperatura sobre a tolerância ao CO durante a reação de oxidação de hidrogênio foi abordado sob a perspectiva dos diferentes processos de tolerância que ocorrem em materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C. Assim, foram utilizadas as técnicas de *Microscopia Eletrônica por Transmissão*, *Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X*, *Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X*, *Difração de Raios X* e *Espectroscopia de Absorção de Raios X in situ* para a caracterização da composição química, estrutura cristalina e de ocupação eletrônica, ressaltando-se o desenvolvimento de uma célula espectro-eletroquímica com o propósito de obter a informação de XAS em um ambiente real de operação da célula, que permite avaliar o efeito da temperatura e do ambiente químico. Estes resultados foram analisados em conjunto com os perfis de polarização anódica, observando-se que o efeito da temperatura opera de maneira distinta sobre os diferentes processos de tolerância ao CO. Uma análise baseada no mecanismo de reação permitiu estimar os recobrimentos experimentais das espécies de H, CO e OH, essencial para compreender os processos que ocorrem nos ânodos de uma PEMFC alimentada com H<sub>2</sub>/CO. Por outro lado, os estudos da reação de oxidação de etanol em meio alcalino possibilitaram obter informações fundamentais para o entendimento do mecanismo da reação para este e outros álcoois. Este trabalho compreendeu a avaliação do efeito do cátion alcalino sobre a cinética de reação de oxidação de vários álcoois, em destaque no papel da acidez do álcool em conjunto com a presença de Li no efeito eletrocatalítico. Além de observar o papel da acidez dos álcoois e do solvente para a possível promoção do efeito catalítico decorrente de interações não-covalentes, este estudo possibilitou uma ampla análise baseada nas propriedades moleculares dos diferentes álcoois, calculadas por *Teoria do Funcional da Densidade*. Desta forma foi possível estabelecer uma correlação entre as propriedades dos orbitais de fronteira com a porção da molécula do álcool que irá reagir primeiro, além da diferença de energia entre o *Highest Occupied Molecular Orbital* - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* servir de descritor da reatividade sobre uma dada superfície. Foi identificado o papel da oxofilicidade do metal, verificando-se a existência de uma relação próxima entre a adsorção de OH e a de álcool. Por fim, resultados de caracterização do produto da reação por *Espectroscopia no Infravermelho*, em conjunto com as informações obtidas dos demais estudos, possibilitou propor um mecanismo da reação de oxidação aplicável a diversos álcoois.



## Abstract

This work comprises studies of the hydrogen oxidation reaction in the presence of CO in a Proton Exchange Membrane single-cells and the alcohol oxidation reaction in alkaline media on single crystal surfaces. These two themes are based on the use of ethanol as a renewable energy vector in electrochemical energy conversion devices, like fuel cells. The study of the effect of temperature over the CO tolerance during the hydrogen oxidation reaction was tackled with the perspective of the distinct tolerance processes that take place in Pt/C, PtRu/C and PtMo/C materials. Therefore, techniques such as Transmission Electron Microscopy, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, X-ray Diffraction and *in situ* X-ray Absorption Spectroscopy were employed to characterize the catalysts chemical composition, crystalline structure and electronic occupancy, highlighting the development of a spectro-electrochemical cell with the purpose of obtaining the XAS information under a real *operando* fuel cell environment, thus allowing evaluations of the effects of temperature and distinct chemical environments. These results were analyzed along with anode polarization profiles, so to emphasize the distinct way that the temperature affects each CO tolerance process. A reaction mechanism analysis allowed estimating the H, CO and OH surface coverages, which are paramount to best understand the processes that take place in PEMFC anodes fed with H<sub>2</sub>/CO. On the other hand, the ethanol oxidation studies in alkaline media allowed obtaining fundamental information to understand the ethanol oxidation reaction mechanism. These studies comprised the evaluation of the alkali cation effect over the alcohol oxidation reaction kinetics, bringing to light the role of alcohol acidity together with Li to enhance the catalytic effect. Besides observing the acidity role of both alcohol and solvent towards the catalytic promotion resulting from non-covalent interactions, this study allowed a broader analysis based on the molecular properties of distinct alcohols, as calculated by Density Functional Theory. In this way, it was possible to establish a correlation between frontier orbital properties with the portion of the alcohol molecule reacting first, along with the identification of the Highest Occupied Molecular Orbital – Lowest Unoccupied Molecular Orbital energy difference serving as a reactivity descriptor over a given surface. The role of the metal surface oxophilicity was identified, and this evidenced a close relation between OH and alcohol adsorption properties. At last, results obtained from Infrared Spectroscopy so to identify the oxidation products were combined with the information gained from the other studies allowed to elaborate a mechanism for the alcohol oxidation reaction applicable to several distinct alcohols.



## Lista de Símbolos

$A$	$\text{cm}_{\text{geo}}^2$	Área geométrica do eletrodo
$k_{ads}^H$	$\text{A cm}_{\text{geo}}^{-2} \text{atm}^{-1}$	Constante cinética de adsorção de hidrogênio
$K_H$	$\text{atm}$	Constante de equilíbrio de dessorção de hidrogênio
$k_{ox}^H$	$\text{A cm}_{\text{geo}}^{-2}$	Constante cinética de oxidação de hidrogênio
$k_{ads}^{CO}$	$\text{A cm}_{\text{geo}}^{-2} \text{atm}^{-1}$	Constante cinética de adsorção de monóxido de carbono
$K_{CO}$	$\text{atm}$	Constante de equilíbrio de dessorção de monóxido de carbono
$k_{ox}^{OH}$	$\text{A cm}_{\text{geo}}^{-2} \text{atm}^{-1}$	Constante cinética de formação de OH superficial
$k_{red}^{OH}$	$\text{A cm}_{\text{geo}}^{-2}$	Constante cinética de redução de OH superficial
$\theta_H$	u.a.	Recobrimento superficial por hidrogênio
$\theta_{CO}$	u.a.	Recobrimento superficial por monóxido de carbono
$\theta_{OH}$	u.a.	Recobrimento superficial por OH
$\theta_0$	u.a.	Recobrimento superficial livre
$\theta_H^{\text{exp}}$	u.a.	Recobrimento superficial por hidrogênio experimental
$\theta_{CO}^{\text{exp}}$	u.a.	Recobrimento superficial por monóxido de carbono experimental
$\theta_{OH}^{\text{exp}}$	u.a.	Recobrimento superficial por OH experimental
$\theta_0^{\text{exp}}$	u.a.	Recobrimento superficial livre experimental
$\gamma$	$\text{cm}_{\text{real}}^2 \text{cm}_{\text{geo}}^{-2}$	Fator de rugosidade
$q$	$210 \mu\text{C cm}_{\text{real}}^{-2}$	Carga de uma monocamada adsorvida
$C_{dl}$	F	Capacitância da “dupla-camada” elétrica
$j$	$\text{A cm}_{\text{geo}}^{-2}$	Densidade de corrente
$j_L$	$\text{A cm}_{\text{geo}}^{-2}$	Densidade de corrente limite devido ao bloqueio superficial por CO
$V_a$	L	Volume da câmara anódica
$f$	$\text{mL min}^{-1}$	Fluxo de gás no ânodo
$f_0$	$\text{mL min}^{-1}$	Fluxo de gás de entrada no ânodo
$P_{H_2}$	atm	Pressão parcial de hidrogênio
$\chi_{CO}$	ppm	Fração molar de CO no fluxo de $H_2$
$\chi_{CO}^0$	ppm	Fração molar de CO inicial no fluxo de $H_2$

$\chi_{CO_2}$	ppm	Fração molar de CO <sub>2</sub> no fluxo de H <sub>2</sub>
$\eta$	V	Sobrepotencial anódico
$\alpha$	u.a.	Coefficiente de transferência
$F$	96485 C mol <sup>-1</sup>	Constante de Faraday
$R$	8,314 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> 0,082 atm L <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	Constante dos Gases Ideais
$T_0$	298 K	Temperatura padrão
$T$	K	Temperatura da célula
$\lambda_a$	1,5406 Å	Comprimento de onda da radiação K $\alpha_1$ do Cu
$\lambda_b$	1,5444 Å	Comprimento de onda da radiação K $\alpha_2$ do Cu
$A_i$	u.a.	Área das funções gaussianas e lorentzianas pico $i$
$w_i^a$	u.a.	Largura a meia altura do pico de DRX para linha K $\alpha_1$
$w_i^b$	u.a.	Largura a meia altura do pico de DRX para linha K $\alpha_2$
$xc_i^a$	graus	Centro do pico de DRX para linha K $\alpha_1$
$xc_i^b$	graus	Centro do pico de DRX para linha K $\alpha_2$
$d_c$	nm	Tamanho médio de cristalito (obtido por DRX)
$d_p$	nm	Tamanho médio de partícula (obtido por TEM)
$K$	u.a.	Constante de proporcionalidade
$b$	u.a.	Proporção entre as funções gaussianas e lorentzianas
$a$	Å	Parâmetro de rede da estrutura <i>cfc</i>
$R_{Pt-Pt}$	Å	Distância Pt-Pt (obtido por DRX)
$S$	m <sup>2</sup> g <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>	Área específica
$\rho_{PtM}$	g cm <sup>-3</sup>	Densidade da liga PtM
$\chi_i$	u.a.	Fração atômica dos átomos presentes na liga PtM
$MM_i$	g mol <sup>-1</sup>	Massa atômica dos átomos presentes na liga PtM
$N_a$	6,02x10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup>	Número de Avogadro
$D_s$	u.a.	Razão de átomos superficial
$\omega$	u.a.	coeficiente de parâmetro de rede por tamanho de partícula
$I^{\max}$	u.a.	Máximo de absorção na “linha-branca”

$n_{vac}$	u.a.	Vacância eletrônica absoluta
$n_e^{rel-Pr}$	u.a.	Vacância eletrônica relativa
$k$	$\text{\AA}^{-1}$	Vetor de onda da foto-elétron espalhado
$m_e$	$9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$	Massa do elétron
$\hbar$	$1,054 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$	Constante de Planck dividida por $2\pi$
$E_0$	eV	Energia da borda de absorção
$R_j$	$\text{\AA}$	Distância interatômica da coordenação $j$
$\phi_j$	u.a.	Deslocamento da fase na coordenação $j$
$F_j$	u.a.	Amplitude do retro-espalhamento
$S_o^2$	u.a.	Coefficiente de correlação teórico experimental
$\lambda$	$\text{\AA}$	Caminho livre-médio dos foto-elétrons espalhados
$\sigma^2$	$\text{\AA}^2$	Coefficiente de desordem estática e térmica
$N_j$	u.a.	Número de coordenação para coordenação $j$
$\chi_N$	u.a.	Razão entre número de coordenação $j$ com o esperado para a mesma coordenação de um cristal perfeito
$f_{FD}$	u.a.	Função de distribuição de Fermi-Dirac
$E_F$	eV	Energia de Fermi
$k_B$	$1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	Constante de Boltzmann
$pK_a$	u.a.	Constante de acidez
$pK_w$	u.a.	Constante de auto-dissociação da água
$\Delta E_{HOMO-LUMO}$	eV	Diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO
$E_{ads}$	eV	Energia de adsorção



## Lista de Figuras

<p>Figura 1.1 – Eficiência termodinâmica das células a combustível e a faixa de temperatura de operação para os diferentes tipos de eletrólito empregados. Como comparação também está mostrado o perfil de eficiência com a temperatura para o ciclo termodinâmico de Carnot [4].....</p> <p>Figura 1.2 – Curvas de potencial (a, c) e potência (b, d) de células a combustível do tipo PEM alimentadas com H<sub>2</sub> no ânodo e O<sub>2</sub> puro no cátodo. Nas curvas estão identificados os efeitos da variação da temperatura de operação, bem como a influência da espessura da membrana de Nafion®.....</p> <p>Figura 1.3 – Diagrama de reações de consumo químico do CO (representado pela diminuição em sua fração molar, <math>\chi_{CO}</math>) pela sua oxidação a CO<sub>2</sub> (reações de <i>PrOx</i> ou <i>WGS</i>) e pela sua redução a metano (reação de metanação, <i>MethRxn</i>).....</p> <p>Figura 2.1 – Célula espectro-eletróquímica adaptada para realização dos experimentos de Absorção de Raios X (<i>XAS in situ</i>) em condições reais de operação de uma célula eletroquímica. (A) célula montada com o eletrodo de trabalho; (B) placa da célula onde fica o eletrodo de trabalho. O recorte no meio da placa é para a passagem dos raios X sem atenuação do sinal por absorção do carbono.....</p> <p>Figura 3.1 – Processo de análise dos espectros de absorção de raios X mostrado para a borda L<sub>III</sub> da Pt. a) espectro de absorção como medido; b) espectro de absorção normalizado; c) ampliação da região da linha-branca que provém informação a respeito da ocupação eletrônica da banda 5d da Pt (região <i>XANES</i>); d) espectro de oscilações do sinal <i>EXAFS</i> em espaço de vetor de onda; e) transformada de Fourier do sinal <i>EXAFS</i> para separação da contribuição de cada caminho de espalhamento entre o átomo absorvedor e seus vizinhos.....</p> <p>Figura 3.2 – Representação de uma célula unitária com estrutura cúbica de face centrada e os caminhos de espalhamento mais significativos entre 2 átomos (distâncias marcadas em laranja) e 3 átomos para configuração triangular (marcado em verde) e configuração linear (marcado em vermelho).....</p> <p>Figura 4.1 – Imagem das nanopartículas do material de PtMo/C obtidas por TEM, sendo observado um alto grau de dispersão das partículas sobre o suporte de carbono. No gráfico <i>inset</i> é mostrado o histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas com valor médio de 2,2 nm.....</p> <p>Figura 4.2 – Perfil de emissão foto-eletrônica dos materiais de Pt/C e PtRu/C Etek nas regiões de Pt 4f (a) e (b), e Ru 3p (c). As curvas em azul são os picos ajustados relativos às espécies presentes na amostra, indicando a presença de ambos os metais em estado metálico (zero) além da presença de óxi/hidróxidos de Pt(II) e Ru (IV).....</p> <p>Figura 4.3 – Perfil de emissão foto-eletrônica do material de PtMo/C nas regiões de Mo 3d (a) e Pt 4f (b). As curvas em azul são os picos ajustados relativos às espécies presentes na amostra, indicando a presença de Pt tanto em estado metálico (zero) como em óxi/hidróxidos de Pt(II) além da presença de óxido de Mo(VI).....</p> <p>Figura 4.4 – Perfil de difração de raios X dos materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C mostrando os picos característicos da estrutura cúbica de face centrada, <i>cfc</i>. As linhas em azul são o ajuste da estrutura cristalina como descrito no capítulo 3.....</p> <p>Figura 4.5 – Perfil típico das oscilações da região <i>EXAFS</i> (a) e a respectiva transformada de Fourier (b) em condições reais de operação de uma PEMFC para os materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C, além da folha de referência de Pt metálica pura. O potencial do eletrodo foi mantido constante em 0,050 V vs. EHR. As curvas em cinza são os resultados do ajuste estrutural considerando os diversos caminhos de espalhamento múltiplo até a quinta esfera de coordenação. Uma descrição mais detalhada do procedimento de análise pode ser encontrada no capítulo 3.....</p> <p>Figura 4.6 – Valores de intensidade da linha-branca da região <i>XANES</i> para os materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C (a) nas diversas condições de temperatura para os eletrodos alimentados com H<sub>2</sub> ou CO. Em (b) está mostrada a variação da vacância eletrônica da banda 5d da Pt devido à presença do segundo metal em atmosfera de hidrogênio e 353 K. Já em (c) está mostrada a variação da intensidade da linha-branca devido à presença de CO frente ao H<sub>2</sub> para cada um dos materiais estudados.....</p> <p>Figura 4.7 – Curvas de sobrepotencial anódico (a, c) causado pela presença de CO e curvas de produção de CO<sub>2</sub> (b, d) para o material de Pt/C e PtRu/C em diversas temperaturas. No gráfico <i>inset</i> (e) é apresentada a variação da densidade de corrente limite (ponto de inflexão nas curvas mostradas em a e c) com o inverso da temperatura.....</p>	<p>25</p> <p>27</p> <p>29</p> <p>48</p> <p>62</p> <p>65</p> <p>73</p> <p>74</p> <p>76</p> <p>78</p> <p>82</p> <p>88</p> <p>93</p>
---	---

Figura 4.8 – Variação da constante de equilíbrio de dessorção térmica do CO (a) e respectivo recobrimento superficial de CO (b) com a temperatura. Os valores de $\theta_{CO}$ são estimados considerando nenhum processo paralelo de consumo de CO como oxidação ou redução.....	95
Figura 4.9 – Curvas de recobrimento superficial para as diferentes espécies principais consideradas no mecanismo de reação da ROH na presença de CO para os materiais de Pt/C e PtRu/C em diversas temperaturas. Curvas (a) e (b) apresentam os recobrimentos de CO e OH, (c) e (d) as curvas de polarização igual ao apresentado na Figura 4.7 e curvas (e) e (f) o recobrimento superficial de H para os materiais de Pt/C (a, c, e) e PtRu/C (b, d, f).....	98
Figura 4.10 – Curvas do produto entre os recobrimentos por CO e OH versus sobrepotencial anódico para os materiais de Pt/C (a) e PtRu/C (b). A presença de um máximo indica de fato a ocorrência de uma reação do tipo Langmuir-Hinshelwood.....	100
Figura 4.11 – Curvas de sobrepotencial anódico causado pela presença de CO (a) para os materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C nas temperaturas de 313 e 353 K. (b) Correlação entre aumento da vacância eletrônica da banda 5d da Pt com a constante de equilíbrio de dessorção do CO na temperatura de 313 K.....	102
Figura 5.1 – Curvas de voltametria cíclica em superfície de Pt(111) para a oxidação de etanol em diversas concentrações de álcool distintas nas presença de Li e Na. (a) – (d) concentração de etanol variando entre 1, 5, 10 e 50 mmol L <sup>-1</sup> . No quadro (a) é possível observar o perfil da voltametria cíclica da Pt(111) na ausência de etanol para ambos os cátions empregados. Velocidade de varredura = 50 mV s <sup>-1</sup> e T = 298 K.....	107
Figura 5.2 – Curvas de voltametria linear de infravermelho (VIR) em superfície de Pt(111) para a oxidação de etanol na presença de Li (a) e Na (b) a 1 mV s <sup>-1</sup> . As curvas em azul e vermelho representam a corrente de oxidação de etanol obtida pela subtração da corrente voltamétrica na presença de etanol com a na ausência de álcool, obtidas a 50 mV s <sup>-1</sup> . [OH <sup>-</sup> ] = 100 mmol L <sup>-1</sup> , [EtOH] = 20 mmol L <sup>-1</sup> e T = 298 K.....	108
Figura 5.3 – Curvas de voltametria cíclica em superfície de Pt(111) modificada com clusters de CoO <sub>x</sub> (a) para a oxidação de etanol (20 mmol L <sup>-1</sup> ). A figura em (b) apresenta a ampliação de escala para melhor visualização dos resultados em baixas densidades de corrente. Velocidade de varredura = 50 mV s <sup>-1</sup> e T = 298 K.....	110
Figura 5.4 – Curvas de voltametria cíclica em superfície de Pt(111) para a oxidação de diversos álcoois na presença de Li, Na e K. (a) 2-fluoretanol, (b) etileno glicol, (c) metanol, (d) etanol, (e) 1-propanol e (f) 2-propanol. Todos os álcoois empregados na concentração de 10 mmol L <sup>-1</sup> . Também está mostrado o perfil de evolução do recobrimento de OH superficial em função do potencial do eletrodo (linhas tracejadas). Velocidade de varredura = 50 mV s <sup>-1</sup> e T = 298 K.....	112
Figura 5.5 – Correlação entre potencial de pico e os valores de <i>pKa</i> dos diversos álcoois estudados(a). Estes valores foram obtidos a partir dos resultados mostrados na Figura 5.4. Perfil de voltametria simulada (b) levando em consideração um processo de ativação constante e outro de desativação variável de forma a simular o efeito de variação da cobertura de OH devido ao efeito de cátion sobre a cinética de oxidação de álcoois.....	114
Figura 5.6 – Densidade eletrônica dos orbitais HOMO (quadro inferior) e LUMO (quadro superior) para alguns álcoois selecionados. A multiplicidade de densidade eletrônica indica que os níveis de energia são degenerados. Os átomos em cinza representam o carbono, vermelho o oxigênio, azul escuro o nitrogênio, azul claro o flúor e em branco os átomos de hidrogênio...	116
Figura 5.7 – Correlação entre potencial de início da reação versus diferença de energia entre os estados HOMO e LUMO como determinado pelos cálculos DFT em três superfícies distintas. Os valores de potencial início foram obtidos medindo-se o potencial da curva de oxidação quando a densidade de corrente atingia 50 μA cm <sup>-2</sup> , determinado em NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> . As linhas tracejadas servem como um guia para os olhos.....	117
Figura 5.8 – Voltametria linear de infravermelho (VIR) durante a adsorção e oxidação de álcool benzílico em Pt(111) a 1 mV s <sup>-1</sup> . A curva em branco representa a corrente de oxidação de álcool benzílico obtida pela subtração da corrente voltamétrica na presença de álcool benzílico pela na ausência de álcool, obtidas a 50 mV s <sup>-1</sup> . [OH <sup>-</sup> ] = 100 mmol L <sup>-1</sup> , [BenzilOH] = 20 mmol L <sup>-1</sup> e T = 298 K.....	119

Figura 5.9 – Correlação entre energia de adsorção de alguns álcoois selecionados sobre clusters de Pt (a), e correlação entre potencial de início de oxidação experimental com as respectivas energias de adsorção calculadas (b). Em (c), (d) e (e) mostra-se os tipos de adsorção considerados, destacando que as diferentes formas de adsorção representam os mínimos locais encontrados durante os cálculos. Para ilustrar os tipos de adsorção foram utilizados as moléculas de etanol (c), etileno glicol (d) e álcool benzílico (e). A escala de cor para cada átomo é igual à descrita na Figura 5.6, destacando apenas os átomos de Pt representados em azul.....	120
Figura 5.10 – Correlação entre energia de solvatação e diferença de energia HOMO-LUMO para os ânions da classe dos haletos (a) e para os cátions alcalinos (b). Os dados da literatura mostrados para os ânions foram obtidos das referências [128] (energia de solvatação) e [107] (estimado pelo parâmetro de dureza química), sendo que para os cátions apenas o valor de energia de solvatação foi utilizado da referência [128].....	122
Figura 5.11 – Espectro de FTIR obtidos durante a oxidação de diversos álcoois (20 mmol L <sup>-1</sup> ) em superfície de Pt(111) em meio alcalino(0,1 mol L <sup>-1</sup> ).....	125
Figura 5.12 – Proposta do mecanismo de oxidação dos álcoois, constituída de 5 etapas principais. (I) - início do processo de oxidação pela adsorção do álcool/alcóxido; (II) - eliminação do hidrogênio via hidreto, estabilizado pelos sítios superficiais vizinhos; (III) - ataque da hidroxila ao carbocátion formado pela perda do hidreto da etapa (II); (IV) - rearranjo da molécula pela perda do último hidrogênio ligado ao carbono da hidroxila inicial, e formação grupo carboxilato. (V) - etapa de dessorção do carboxilato formado, recuperando a superfície.....	127



## Lista de Tabelas

Tabela 4.1 – Parâmetros estruturais obtidos pela análise dos difratogramas de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C (Fig 4.4).....	79
Tabela 4.2 – Parâmetros obtidos pela análise de EXAFS utilizando o modelo do cristal perfeito para os materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C sob atmosfera de H <sub>2</sub> nas diversas temperaturas de estudo. O potencial foi mantido fixo em 0,05 V vs. EHR. O valor de $S_0^2$ foi determinado pela análise da amostra referência de Pt, sendo mantido fixo em 0,8647 para os demais materiais. Os números em parênteses mostram os desvios padrão, tendo o seguinte significado, $1,00\pm 0,01 \equiv 1,00(1)$ . Estão mostrados apenas os parâmetros de desordem térmica para primeira esfera de coordenação.....	84
Tabela 4.3 – Parâmetros obtidos pela análise de EXAFS utilizando o modelo do cristal perfeito para os materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C sob atmosfera de CO nas diversas temperaturas de estudo. O potencial foi mantido fixo em 0,05 V vs. EHR. O valor de $S_0^2$ foi determinado pela análise da amostra referência de Pt, sendo mantido fixo em 0,8647 para os demais materiais. Os números em parênteses mostram os desvios padrão, tendo o seguinte significado, $1,00\pm 0,01 \equiv 1,00(1)$ . Estão mostrados apenas os parâmetros de desordem térmica para primeira esfera.....	85
Tabela 4.4 – Média dos parâmetros obtidos pela análise de EXAFS nas diversas temperaturas para os materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C sob atmosferas de H <sub>2</sub> e CO.....	87



## Sumário

1	Introdução.....	23
1.1	Energia e Células a Combustível.....	23
1.2	Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons ( <i>PEMFC</i> ).....	25
1.3	Oxidação de Hidrogênio e o efeito da Presença de CO.....	27
1.4	Oxidação de Moléculas Orgânicas Pequenas – Reação de Oxidação de Etanol	31
1.5	A Importância da Compreensão Molecular em Eletrocatalise.....	34
1.6	Objetivos deste Trabalho.....	36
2	Metodologia Experimental.....	39
2.1	Procedimentos dos Experimentos para os Estudos da ROH na Presença de CO em Célula Unitária do Tipo PEM.....	39
2.1.1	Síntese de Nanocatalisadores pelo Método do Ácido Fórmico.....	40
2.1.2	Eletrodos de Difusão de Gás e Preparação da Camada Catalisadora.....	40
2.1.3	Membrana Trocadora de Prótons (Nafion®).....	41
2.1.4	Montagem do Conjunto Membrana-Eletrodo e da Célula Unitária.....	41
2.1.5	Curvas de Polarização em Estado Estacionário.....	42
2.1.6	Espectrometria de Massas <i>on line</i> Acoplada ao Ânodo.....	43
2.2	Procedimentos dos Experimentos de Caracterização das Propriedades Físico- Químicas dos Nanocatalisadores.....	43
2.2.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão ( <i>TEM</i> ).....	44
2.2.2	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X ( <i>EDXS</i> ).....	45
2.2.3	Espectroscopia Foto-Eletrônica por Absorção de Raios-X ( <i>XPS</i> ).....	45
2.2.4	Difração de Raios-X ( <i>DRX</i> ).....	46
2.2.5	Espectroscopia de Absorção de Raios-X ( <i>XAS</i> ).....	46
2.3	Procedimentos dos Experimentos da Oxidação de Álcoois.....	48
2.3.1	Experimentos Eletroquímicos em Meio Alcalino.....	49
2.3.2	Procedimento de Preparação das Superfícies (111).....	49
2.3.3	Experimentos de FTIR em Configuração de Camada Fina.....	50

3 Metodologia Teórica.....	51
3.1 Mecanismo da Reação de Oxidação de Hidrogênio na Presença de CO.....	51
3.1.1 Equacionamento Diferencial do Mecanismo de Reação.....	52
3.1.2 Dedução dos Recobrimentos Superficiais em Estado-Estacionário.....	56
3.2 Análise dos Padrões de DRX para Estrutura <i>cfc</i> .....	59
3.3 Análise dos Espectros de XAS na borda $L_{III}$ da Pt.....	61
3.3.1 Região <i>XANES</i> : Correlação entre Vacância Eletrônica e Intensidade da “Linha-Branca”.....	63
3.3.2 Região <i>EXAFS</i> : Análise da Estrutura Local por ajuste da Função EXAFS aos Resultados Experimentais.....	64
3.4 Cálculos Quanto-Mecânicos Utilizando Teoria do Funcional da Densidade....	66
3.4.1 Cálculos da Energia dos Orbitais de Fronteira para Álcoois Simples.....	66
3.4.2 Cálculos da Energia de Adsorção dos Álcoois em Clusters de Pt <sub>4</sub> .....	67
3.4.3 Cálculos da Energia de Solvatação de Ânions e Cátions.....	68
4 Eletrocatalise da Oxidação de Hidrogênio na Presença de CO.....	69
4.1 Eletrocatalise da Reação de Oxidação de H <sub>2</sub> na presença de CO.....	69
4.2 Caracterização dos Materiais: Composição, Estrutura e Propriedades Eletrônicas.....	71
4.2.1 Composição dos Materiais de PtMo e a Origem da Instabilidade Química das Espécies de Mo.....	72
4.2.2 Determinação da Estrutura Cristalina dos Eletrocatalisadores.....	77
4.2.3 Determinação da Estrutura Local e das Propriedades Eletrônicas da Pt em Condições Reais de Operação de uma PEMFC.....	80
4.3 Curvas de Sobrepotencial Anódico: Efeito da Temperatura nos Processos de Tolerância ao CO.....	92
4.4 Desenho Racional dos Eletrocatalisadores para a ROH na presença de CO.....	101

5 Eletrocatalise da Oxidação de Álcoois.....	105
5.1 Eletroxidação de Álcoois em Superfícies Monocristalinas (111).....	105
5.1.1 Efeito dos Cátions e de Interações não-Covalentes.....	106
5.2 Correlação entre Orbitais de Fronteira e a Adsorção de Álcoois.....	115
5.3 Proposta de Mecanismo da Reação de Oxidação de Álcoois em Meio Alcalino e em Superfícies (111).....	123
6 Conclusões Gerais.....	131
7 Referências Bibliográficas.....	137



## CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

*“Assim, diz-se que aquele que conhece o inimigo e a si mesmo não correrá perigo algum em cem confrontos. Aquele que não conhece o inimigo mas conhece a si mesmo será por vezes vitorioso e por vezes encontrará a derrota. Aquele que não conhece o inimigo e tampouco a si mesmo será invariavelmente derrotado em todos os confrontos”*

*Sun Tzu (A Arte da Guerra)*

### 1.1 Energia e Células a Combustível

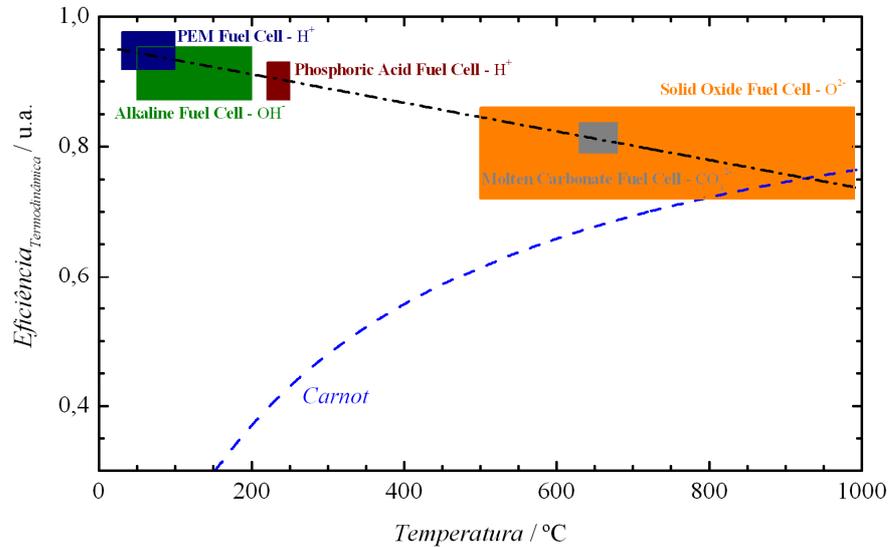
A crescente demanda energética mundial, aliada aos problemas ambientais relacionados à emissão de poluentes durante o processo de geração de energia elétrica, altamente depende de carvão e petróleo, se somam à pressão social para uma busca por dispositivos conversores de energia limpos e renováveis. Além disto, devido ao fato de que os recursos naturais do planeta são limitados, a busca por um aumento de eficiência nas tecnologias energéticas atuais é fundamental para um futuro sustentável. Neste sentido, dispositivos que aproveitam a energia do sol, dos movimentos atmosféricos e da biomassa se somam ao conceito de “*Smart Grid*” [1], que combina a tecnologia de informação com o sistema de produção e transmissão de eletricidade, permitindo a geração de energia elétrica diretamente onde ela é utilizada, promovendo um aumento na confiabilidade do sistema de distribuição e uma redução das perdas no processo de transmissão. No contexto brasileiro foi lançado em 2010 o “Programa Brasileiro de Rede Elétrica Inteligente” [2], que deu início as

discussões do desafio da implementação de redes elétricas inteligentes. Destaca-se também a recente resolução da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) nº 482 de 17 de abril de 2012 [3] que regulamenta o acesso à microgeração e minigeração de energia elétrica proveniente de fontes exclusivamente renováveis. Tendo em vista, também, o alto potencial de aproveitamento de energia solar no Brasil, é indispensável o uso de dispositivos de armazenamento de eletricidade. Neste sentido, a tecnologia de célula a combustível, que são dispositivos conversores de energia química armazenada em um combustível e um oxidante em energia elétrica e calor, se apresenta como uma grande promessa, tanto pela alta eficiência teórica quando comparada a dispositivos termoelétricos, como pelo amplo espectro de combustíveis que podem ser empregados e a possibilidade de operação em modo regenerativo, ou seja, servindo tanto como unidade produtora quanto armazenadora de energia elétrica.

Como comentado, as células a combustível possuem uma eficiência teórica superior àquela limitada pelo ciclo de Carnot, sendo que o emprego de diferentes tipos de eletrólito possibilita que estes dispositivos operem em uma ampla faixa de temperatura. Isto pode ser observado na Figura 1.1, que mostra a variação da eficiência termodinâmica com a temperatura para as células a combustível e a correspondente faixa de temperatura de operação para os diferentes eletrólitos utilizados [4]. Como comparação também está a variação de eficiência do ciclo de Carnot com a temperatura.

É evidente a maior eficiência das células a combustível, quando comparada à dos ciclos térmicos convencionais, sendo que, mesmo em altas temperaturas, onde as eficiências de ambos os processos são comparáveis, o recurso de co-geração, em que se aproveita tanto a energia elétrica quanto o calor gerado pelas células, pode aumentar ainda mais a eficiência destes dispositivos [5]. Devido à ampla faixa de temperatura de operação das diferentes tecnologias de célula a combustível, é possível utilizar estes dispositivos tanto em aplicações móveis quanto estacionárias [4], destacando-se o potencial que as células que utilizam membranas de troca protônica como eletrólito têm para aplicações automotivas (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC*). Este tipo de célula será discutido em maiores detalhes.

Figura 1.1 – Eficiência termodinâmica das células a combustível e a faixa de temperatura de operação para os diferentes tipos de eletrólito empregados. Como comparação também está mostrado o perfil de eficiência com a temperatura para o ciclo termodinâmico de Carnot [4].



## 1.2 Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons (PEMFC)

As células a combustível do tipo PEM são dispositivos conversores de energia promissores devido à produção de altas densidades de potência em temperaturas relativamente baixas (próximas a 100 °C, Fig. 1.1), além de serem leves e não exibirem partes móveis ou ruído sonoro. Um elemento crucial desta tecnologia é a membrana trocadora de prótons, onde a alta capacidade de troca dos íons hidrônio e boa estabilidade química proveniente de seu esqueleto de ligações flúor-carbono, similar ao Teflon<sup>®</sup>, faz da membrana de Nafion<sup>®</sup> a escolha por excelência. Contudo, por necessitar de água para uma condução efetiva dos prótons do lado do ânodo para o cátodo, é necessário de gerenciamento de água efetivo para manter as propriedades ótimas deste tipo de membrana. Outro fator relevante é a espessura da membrana de Nafion<sup>®</sup>, notando-se que, apesar de serem desejadas membranas mais finas para diminuir os efeitos de queda ôhmica dentro da célula, efeitos de cruzamento de gases pela membrana, em especial o cruzamento de H<sub>2</sub> para o cátodo, são tão mais aparentes quanto menor a espessura da membrana. Desta forma, é essencial manter o compromisso entre permeabilidade gasosa e resistividade iônica da membrana.

Em conjunto com as questões relativas às membranas, limitações cinéticas da reação de redução de oxigênio (*RRO*), impõem uma redução significativa de eficiência da célula, sendo observadas perdas por sobrepotencial por volta de 0,3 - 0,4 V, relativo ao potencial de equilíbrio da *RRO*. Diversos estudos na literatura abordam os diferentes aspectos desta reação,

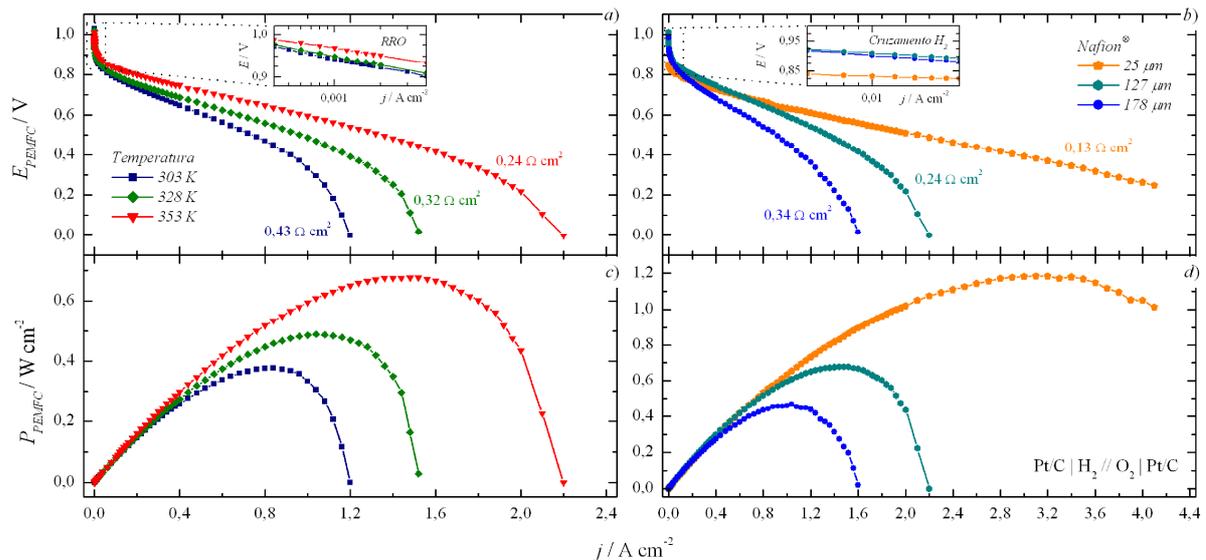
observando que materiais binários com Pt apresentam resultados promissores [6]. De forma a melhor ilustrar os pontos discutidos acima, na Figura 1.2 mostra-se as curvas de potencial e potência versus densidade de corrente para PEMFC alimentadas com  $H_2$  e  $O_2$ , utilizando materiais de Pt/C como eletrocatalisador em ambos os eletrodos [7]. Dois fatores são essenciais para um bom desempenho das células do tipo PEM: a temperatura de operação, onde é observado um aumento tanto na condutividade da membrana quanto na cinética da *RRO* (Figs. 1.2a e b), e a espessura da membrana, que afeta de forma significativa a faixa de densidade de corrente que a célula pode alcançar, além de poder levar a um aumento de quase 50% na potência máxima. Contudo, é notável a diminuição do potencial da célula para membranas finas, indicando uma alta taxa de cruzamento de  $H_2$  para o cátodo.

Além da importância das reações do cátodo e dos processos da membrana, as reações que ocorrem no ânodo também são fundamentais na determinação do desempenho de uma *PEMFC*, observando-se a grande variedade de combustíveis que podem ser utilizados nestes dispositivos [8, 9]. Apesar de o hidrogênio ser o combustível ideal para estes sistemas, o etanol também se apresenta como uma boa alternativa no cenário nacional, que se destaca por uma produção anual de aproximadamente 23 bilhões de litros em 2011 [10], sendo, destes, quase 50% produzido apenas no Estado de São Paulo [10]. O etanol pode ser empregado tanto como combustível a ser oxidado diretamente no ânodo de uma célula a combustível [9], ou como insumo para a produção de hidrogênio a partir do processo de reforma a vapor [11]. Contudo, limitações da cinética de reação quando oxidado diretamente causam uma grande perda de eficiência, além de o acetaldeído ser produzido como subproduto majoritário ao invés de  $CO_2$ , como desejado [9].

Por outro lado a produção de hidrogênio a partir da reforma catalítica de etanol apresenta níveis elevados de monóxido de carbono (CO), o que diminui drasticamente o desempenho dos ânodos quando Pt é utilizada como material eletródico, devido a alta afinidade do CO pelos sítios superficiais de Pt [12]. Apesar destas duas rotas de utilização de etanol em dispositivos eletroquímicos apresentarem dificuldades inerentes a cada processo, estas limitações se apresentam como um desafio científico de interesse tanto de cunho fundamental, para o entendimento dos mecanismos de reação, quanto para aplicação tecnológica decorrente do melhoramento dos processos eletródicos e consequente aumento na eficiência destes dispositivos. É importante destacar que o desenvolvimento da tecnologia de células a combustível, que utilizem o etanol de forma eficiente, se insere no contexto de se promover uma melhora no uso desta matriz energética, pois possibilitaria suprir uma demanda maior sem a necessidade de aumento na produção agrícola. Portanto, de forma a compreender

as dificuldades da utilização de hidrogênio contaminado com CO, bem como os problemas associados à reação de oxidação de etanol (ROE), estes tópicos serão tratados independentemente, a seguir.

Figura 1.2 – Curvas de potencial (a, c) e potência (b, d) de células a combustível do tipo PEM alimentadas com H<sub>2</sub> no ânodo e O<sub>2</sub> puro no cátodo. Nas curvas estão identificados os efeitos da variação da temperatura de operação, bem como a influência da espessura da membrana de Nafion®.



### 1.3 Oxidação de Hidrogênio e o efeito da Presença de CO

O processo de produção de hidrogênio gera quantidades significantes de CO, e isto introduz um problema para os ânodos de células a combustível baseados em Pt. Devido à forte adsorção do CO nos sítios ativos necessários para a reação de oxidação de hidrogênio (ROH), mesmo quantidades da ordem de ppm são suficientes para reduzir drasticamente a eficiência da célula como um todo [12]. Este processo de adsorção do CO em Pt ocorre de duas formas principais, linear e por ponte [12], de forma que a adsorção linear ocupa um único sítio, enquanto que a adsorção por ponte ocupa dois sítios. Um dos pontos importantes para se entender o processo de envenenamento e, por consequência, desenhar estratégias de tolerância, é o tipo de interação entre os orbitais do CO com a banda do metal. Nos dois tipos de adsorção, os elétrons do orbital  $5\sigma$  (HOMO - do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) do CO são doados a banda  $5d$  da Pt que, por retro-doação, preenchem o orbital  $2\pi^*$  (LUMO - do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) do CO, sendo este efeito responsável pela forte ligação entre Pt e CO. Observando que materiais como Pt apresentam alta densidade de corrente de troca para a ROH [13], uma pequena diminuição no

recobrimento por CO pode ser suficiente para evitar as perdas severas por sobrepotencial observadas [14]. Portanto, estratégias de tolerância ao CO são baseadas em diversos métodos para se diminuir o recobrimento superficial de CO, de forma a aumentar os sítios livres para a promoção da ROH sem aumento no sobrepotencial anódico.

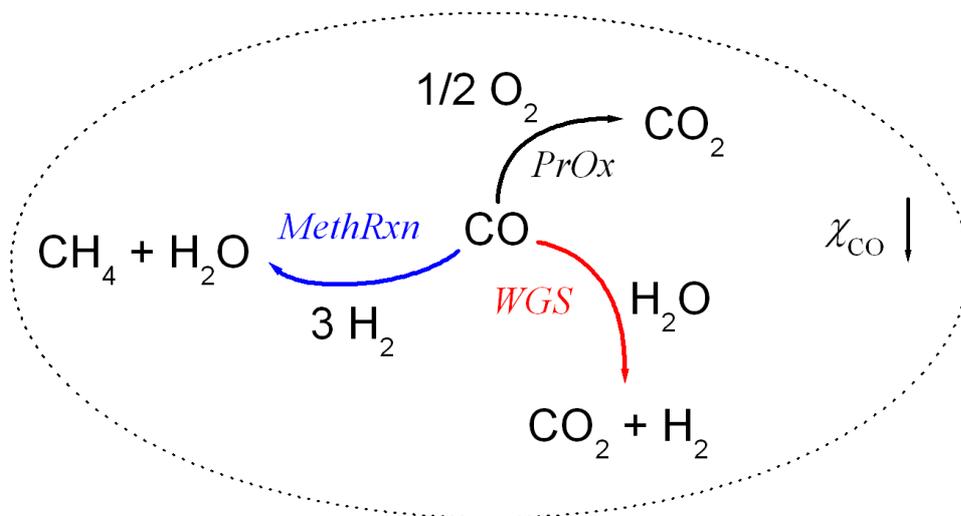
Neste sentido, diversos métodos de tolerância já foram propostos e discutidos na literatura. O mais discutido é a utilização de materiais compostos por ligas binárias [15-22] à base de Pt, onde a presença do elemento adicional pode promover tanto uma alteração das propriedades eletrônicas da platina, diminuindo a força de ligação Pt-CO, sendo este processo denominado de efeito eletrônico [23-25]; quanto a promoção de reações químicas paralelas que consomem o CO adsorvido nos sítios vizinhos (mecanismo bifuncional [26-28]) ou presente na fase gasosa (Oxidação Preferencial, PrOx [29], Troca Gás-Água, WGS [30] e Metanação [20, 31]).

Em catalisadores como Pt-Ru [16, 20, 25-27] pode ser observada uma gama de rotas de tolerância, sendo umas mais efetivas que outras. Estudos utilizando Espectroscopia de Absorção de Raios X [32, 33] mostram que a presença de Ru em contato com Pt aumenta a vacância na banda 5d da Pt. Este fato mostra que a ligação Pt-CO tende a ter uma ligação mais fraca, indicando uma menor cobertura superficial de CO que nos materiais de Pt/C. Portanto, uma menor área ativa recoberta por CO diminui o efeito de envenenamento, aumentando a cinética da ROH. Em conjunto com o efeito eletrônico [23-25] pode-se ainda observar o mecanismo bi-funcional [26-28], caracterizado pela formação de espécies óxi/hidróxi sobre os sítios de Ru, onde a proximidade dos sítios de Ru e Pt fazem com que o CO seja prontamente oxidado a CO<sub>2</sub>. Em platina, o potencial de oxidação do CO em temperatura ambiente se encontra perto de 800 mV vs. EHR (EHR: Eletrodo Reversível de Hidrogênio), observando-se para PtRu um deslocamento de até 300 mV para potenciais menos positivos [34]. Em temperaturas próximas à de operação da célula (*ca.* 85 °C) observa-se ainda um deslocamento para potenciais menos positivos, da ordem de 200 mV [35], fazendo com que o aumento da temperatura acelere o processo de oxidação do CO. Porém, o efeito da temperatura sobre o efeito eletrônico ainda é pouco claro, sendo necessário um estudo sistemático das contribuições tanto no mecanismo bifuncional quanto no efeito eletrônico com a variação da temperatura. Outra opção presente em materiais de PtRu e, também, observado em materiais de PdPt é a ocorrência de oscilação espontânea do potencial da célula quando H<sub>2</sub>/CO está presente no ânodo contendo estes materiais [36-41]. Em dadas condições de fluxo de combustível e densidade de corrente, os processos de adsorção de CO e oxidação do mesmo se combinam em ciclos retroalimentados de limpeza e recontaminação da

superfície catalítica, levando à modulação periódica do potencial anódico. Este processo pode ser reproduzido simulando o mecanismo cinético da ROH na presença de CO, sendo possível observar até a formação oscilatória de CO<sub>2</sub> em conjunto com a variação do sobrepotencial anódico [41]. Esta dinâmica oscilatória acarreta em aumento da potência média gerada pela célula [36, 39], de forma que este método também pode ser considerado com uma estratégia de tolerância ao CO. Como comentado anteriormente, em conjunto com o efeito eletrônico e o mecanismo bifuncional (rotas de tolerância clássicas), reações químicas que consumam o CO também podem levar a um aumento da tolerância ao CO. Um resumo das principais rotas de consumo químico do CO está mostrado na Figura 4.3, sendo cada uma discutida a seguir.

O processo de PrOx é a oxidação do CO presente no fluxo de H<sub>2</sub> com O<sub>2</sub> de forma seletiva sobre um catalisador, de modo que ocorra apenas o consumo de CO e não de H<sub>2</sub>. Foi demonstrado que ligas de PtRu com estrutura tipo *core-shell* apresentam alta atividade e seletividade para a reação de PrOx [29]. Gottesfeld e Pafford [42] utilizaram a reação de PrOx *in situ*, sendo esta a base do método de “air bleed”, para obter tolerância ao CO em uma célula a combustível com o ânodo contendo apenas Pt/C. No entanto, apesar do método apresentar resultados promissores, processos de degradação da membrana trocadora de prótons são acelerados em células que operam com a presença de O<sub>2</sub> no ânodo, devido à formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como observado por Inaba *et al.* [43].

Figura 1.3 – Diagrama de reações de consumo químico do CO (representado pela diminuição em sua fração molar,  $\chi_{CO}$ ) pela sua oxidação a CO<sub>2</sub> (reações de *PrOx* ou *WGS*) e pela sua redução a metano (reação de metanação, *MethRxn*).



Em adição ao processo de oxidação do CO via O<sub>2</sub>, a reação de WGS converte CO a CO<sub>2</sub> utilizando água como agente oxidante. Esta reação é mais favorável em temperaturas mais baixas, sendo, no entanto limitada a catalisadores ativos para sua promoção [30]. Materiais de PtMo/C foram estudados como eletrocatalisadores no ânodo por Santiago *et al.* [16, 44], sendo observada uma alta tolerância a 100 ppm de CO presente no H<sub>2</sub>. Os autores atribuíram este processo a reação de WGS promovida pelas espécies de MoO<sub>x</sub>. De maneira similar, Pereira *et al.* [35] observaram por espectrometria de massas (*OLMS* - do inglês *on Line Mass Spectrometry*) acoplada a saída dos gases anódicos um aumento na formação de CO<sub>2</sub> com o aumento do sobrepotencial. Mais recentemente Nepel *et al.* [45] utilizaram experimentos de OLMS para demonstrar claramente a produção de CO<sub>2</sub> ocorrendo em potenciais de circuito aberto, além de obter tolerância a concentrações de CO superiores a 100 ppm com um aumento na temperatura de operação da célula até 105 °C. Outro fator que é importante ressaltar é a estabilidade destes materiais. Foi observado que materiais de PtMo/C sintetizados pelo Método do Ácido Fórmico (MAF) e submetidos a tratamento ácido a 70 °C por 30 horas em atmosfera de H<sub>2</sub> resultaram na diminuição da concentração de Mo no catalisador [46]. Ticianelli e colaboradores [45, 47] também observaram uma perda de eficiência global da célula após poucos dias de operação quando PtMo/C foi utilizado como eletrocatalisador anódico. Este efeito foi atribuído à baixa estabilidade das espécies de Mo em meio ácido e ao cruzamento das mesmas para o cátodo, causando uma diminuição da cinética da reação de redução de oxigênio e/ou aumentando a resistência elétrica da membrana polimérica.

Por último, Lopes *et al.* [20, 31] observaram a ocorrência da geração transiente de metano no ânodo de uma célula a combustível. Este processo de Metanação foi observado sobre o material de Ru/C, em condições de circuito aberto, sendo que após a remoção do CO no fluxo de combustível iniciava-se a formação lenta de CH<sub>4</sub> que passava por um máximo de produção e depois se extinguia. Apesar de não ser aplicável um processo transiente para efetuar uma diminuição contínua da pressão parcial de CO, Saglietti [48] estudou o efeito da temperatura sobre a reação de metanação em Ru/C tratado termicamente em atmosfera de H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>, observando uma transição entre produção transiente para uma produção contínua de metano em temperaturas de 105°C. Portanto, devido à baixa reatividade do CH<sub>4</sub> com o material eletródico, este estudo mostra a viabilidade da reação de metanação como mais uma rota de tolerância ao CO alternativa aos processos usuais de oxidação do CO.

Mesmo que a produção de hidrogênio a partir da reforma de etanol esteja acompanhada pela formação de CO, diversos estudos demonstram a viabilidade de operação

de células a combustível na presença deste contaminante, em vários níveis de concentração distintos. Sendo assim, esta rota de utilização do etanol para a geração de hidrogênio pode ser considerada uma alternativa promissora. Por outro lado, o emprego do etanol como combustível a ser oxidado diretamente nas células a combustível seria, em princípio, muito mais simples, devido a não necessitar de reatores de reforma *onboard* ou dispositivos de armazenamento de hidrogênio, bem como nenhuma alteração na infraestrutura de distribuição e comercialização deste combustível seria necessária. Contudo, resultados da cinética da reação de oxidação de etanol (ROE) demonstram uma baixa seletividade para a produção de  $\text{CO}_2$ , o que acarreta em uma baixa eficiência para este processo, além de ocorrer em potenciais muito superiores àqueles observados para a ROH. Desta forma, o entendimento da cinética da oxidação de etanol, bem como seu mecanismo de reação é fundamental.

#### 1.4 Oxidação de Moléculas Orgânicas Pequenas – Reação de Oxidação de Etanol

Devido à maior simplicidade das tecnologias de células a combustível quando operadas com combustível líquido em comparação ao uso de hidrogênio, diversos sistemas alimentados tanto com metanol, ácido fórmico e etanol tem sido considerados na literatura [8, 9]. No contexto brasileiro, em relação aos combustíveis alternativos, o uso de etanol certamente é mais favorável do que metanol, sendo o último já usado na produção nacional de biodiesel. O glicerol por outro lado, que apesar de ser um subproduto da obtenção do biodiesel, possui sua produção anual muito inferior a de etanol, enfatizando que se toda a produção fosse acumulada desde 2005, a quantidade de glicerol somada seria próxima a apenas 3,8% da produção de etanol só de 2011 [10]. Sendo assim, é importante entender os processos responsáveis pelo desempenho de células movidas a etanol.

É amplamente conhecido na literatura que a oxidação de etanol em eletrodos de Pt, lisos [49], nanopartículas [50] ou até mesmo em eletrodos monocristalinos [51, 52], apresenta uma baixa seletividade à produção de  $\text{CO}_2$ , produzindo majoritariamente acetaldeído e ácido acético. Apesar da proporção relativa entre os produtos da ROE depender da concentração de etanol na solução [50, 53], é proposto que um dos motivos para a baixa produção de  $\text{CO}_2$  é a ocorrência de uma etapa de formação de moléculas com alta afinidade pela superfície de Pt, como o CO, que apesar de ser um intermediário de reação para formação de  $\text{CO}_2$  também pode agir inibidor superficial, bloqueando a própria oxidação do álcool [49, 51, 52]. Portanto, um catalisador efetivo deve possuir diversas propriedades distintas de reatividade para as diferentes espécies produzidas no curso da reação. Neste sentido, tanto materiais binários [54-

58] como ternários [58-60], à base de Pt, foram testados para uma catálise mais efetiva da oxidação de etanol a CO<sub>2</sub>. Em materiais de PtRu ou PtSn foi observado aumento da atividade eletroquímica, sendo que, no entanto, o produto de reação majoritário foi ácido acético, ao invés de CO<sub>2</sub> [9, 54]. Este fato demonstra que, mesmo sendo necessária a presença de espécies oxigenadas provenientes de água, para uma oxidação completa do etanol, ainda é necessária a promoção da quebra da ligação C-C em uma etapa anterior a formação destas espécies. Freitas *et al.* [61], utilizando materiais metálicos multicamadas formadas por Pt e Ir, observaram um aumento na seletividade a CO<sub>2</sub> quando comparado a Pt em potenciais próximos a 0,6 V vs. EHR. Já em materiais ternários contendo Pt, Rh e SnO<sub>2</sub> foi observado também um aumento significativo da atividade catalítica com uma superior seletividade a CO<sub>2</sub> frente ao material de Pt [60]. Apesar de estes resultados serem promissores, diversos pontos do mecanismo da ROE ainda precisam ser entendidos de forma a planejar um catalisador ativo e altamente seletivo a CO<sub>2</sub>. Portanto, estudos em superfícies bem definidas, como no caso de eletrodos monocristalinos, são fundamentais para o controle da superfície de estudo e ter uma correlação mais direta entre estrutura e reatividade.

Estudos em Pt(hkl) mostram que o início da oxidação se dá pela adsorção da molécula de etanol na superfície pelo átomo de O do grupo hidroxil [51, 52], não sendo possível descartar também a adsorção de etanol pelo carbono  $\alpha$  (carbono ao qual o grupo OH está ligado), já que como discutido por Lai *et al.* [52], a formação de resíduos CH<sub>x</sub> e CO em potenciais inferiores a 0,5 V vs. EHR não exclui a presença da adsorção dissociativa de etanol. Este fato pode ser corroborado pelos estudos de Colmati *et al.* [62], onde eletrodos com maior densidade de sítios do tipo (110) promovem a formação de CO mesmo em potenciais de 0,1 V vs. EHR. Outro ponto importante a ser destacado é a extensão da adsorção de EtOH em superfícies de Pt(111). Xia *et al.* [51] observaram que a adsorção de etanol é a etapa determinante de reação, sendo que tal processo compete com água pelos mesmo sítios de adsorção. Gao *et al.* [63] observaram por EELS (do inglês, *Electron Energy Loss Spectroscopy*) as características vibracionais de diversos álcoois alifáticos adsorvidos em Pt(111), mostrando que a adsorção destas moléculas ocorre fundamentalmente pelo grupo hidroxil, o que dá suporte aos resultados eletroquímicos. Assim, a formação de acetaldeído adsorvido se dá por meio de uma etapa de desidrogenação da espécie etóxido adsorvida, removendo um átomo de hidrogênio do carbono da hidroxila, e então a presença de espécies oxigenadas na superfície catalítica promoveria a oxidação posterior a ácido acético. Isto está de acordo com os resultados observados em eletrodepósitos de Ru sobre Pt(hkl) [64], ou até mesmo em materiais binários nanoparticulados de PtRu e PtSn [9, 54]. A molécula de

acetaldeído formado na superfície pode tanto ser oxidada a ácido acético, pela presença de espécies oxigenadas superficiais, ou se desorver da superfície, difundindo até o seio da solução, ou ainda se readsorver e ser quebrada em resíduos das espécies de  $\text{CH}_x$  e  $\text{CO}$ , que têm sido observadas por técnicas de espectroscopia no infravermelho [51, 52]. Apesar da reação de oxidação do acetaldeído a ácido acético precisar de mais um átomo de oxigênio, quando o acetaldeído livre está presente em solução, uma rápida reação de hidratação do grupo carbonil pode ocorrer [65], levando então a formação de um diol geminal, que por consequência pode ser prontamente oxidado na superfície catalítica para gerar assim ácido acético, sem a necessidade de espécies oxigenadas adsorvidas na superfície do eletrodo [52]. Este fato corrobora os estudos de Rodríguez *et al.* [66] que observaram que a formação de ácido acético não passa por intermediários contendo ainda 2 carbonos fortemente adsorvidos. Em resumo, o conhecimento acumulado sobre a ROE, em sistemas superficiais bem controlados em meio ácido, demonstra a enorme complexidade desta reação, onde não apenas a presença de reações paralelas altera a relação de seletividade para determinado produto, mas também cada sub-reação envolvida no processo tem sensibilidade específica aos sítios superficiais. Outro fator importante pouco estudado é relativo ao processo de adsorção em si, já que os resultados na literatura indicam que esta é a etapa fundamental no início da reação.

Por outro lado, quando a ROE é estudada em meio alcalino, observa-se aumento significativo na atividade catalítica em relação ao meio ácido, mesmo em Pt ou Au puros [67, 68]. Este aumento de atividade é atribuído à rápida formação da espécie etóxido sobre a superfície do eletrodo, já que em solução, o etanol já estaria parcialmente dissociado na forma de etóxido, como pode ser esperado pelo seu valor de  $\text{pK}_a$  [69]; além da alta seletividade para a formação de acetato. Lai *et al.* [70], estudando o efeito do pH na ROE em eletrodos de Pt e Au policristalinos, propuseram um mecanismo reacional que explicaria os resultados observados tanto em meio ácido quanto em meio alcalino. Contudo, estudos em meio alcalino apresentam uma variável adicional ao sistema, decorrente da presença de contaminantes na solução de hidróxido [71]. Estes contaminantes foram identificados como traços de metais de transição 3d, que tendem a formar óxidos superficiais estáveis em pH elevado. Desta forma, apesar de formarem ilhas superficiais sobre a superfície de Pt, seu efeito varia de acordo com a reação eletroquímica estudada, agindo tanto como espécie inibidora para a reação de redução de oxigênio (RRO), ou como promotora da reação da oxidação de  $\text{CO}$  e da reação de evolução de hidrogênio [72, 73]. Além disto, estudos em meio alcalino proporcionam a capacidade de avaliar efeitos de interações de natureza não-covalentes [74], que ainda são pouco estudadas para a reação de oxidação de álcoois, como o etanol. Portanto, apesar de

bastante ter sido feito para o entendimento da ROE em meio ácido, estudos em meio alcalino ainda são fundamentais para melhorar o desempenho deste complicado processo.

Tendo em mente que, para a utilização de etanol de forma direta, em uma célula a combustível, seja em eletrólito ácido como na PEMFC, ou em eletrólito alcalino, a total compreensão do mecanismo da reação de oxidação é fundamental. Assim, os estudos devem focar-se nas propriedades do material eletrodico, onde se observa, por exemplo, mudanças na estrutura eletrônica da Pt induzida por Ru que alteram de modo significativo as propriedades de adsorção do CO [23-25], e também na molécula de álcool em si, já que a quebra das ligações C-C, O-H e C-H, além da formação das ligações C-O ou C=O, apresentam uma química adjacente muito rica, cujo entendimento é fundamental no desenho de um sistema catalítico mais ativo e seletivo. Para tanto, entender as teorias de reatividade de moléculas orgânicas baseada em suas propriedades moleculares é muito relevante para sua posterior aplicação em eletrocatalise.

### 1.5 A Importância da Compreensão Molecular em Eletrocatalise

Prever tendências de reatividade a partir de propriedades moleculares dos compostos reagentes é uma tarefa de grande importância para o conhecimento das reações químicas, que nem sempre é fácil. Em eletrocatalise, é necessário avaliar não só as propriedades das moléculas em solução, mas também as propriedades da superfície catalítica, de forma a combinar ambos os lados e entender as tendências de reatividade observadas nos experimentos. Neste sentido, cálculos mecânico-quanticos baseados em *DFT* (do inglês, *Density Functional Theory*) têm sido utilizados no desenvolvimento de teorias que explicam como mudanças na estrutura e composição química dos catalisadores afetam a reatividade destes materiais. Norskov e colaboradores estudaram extensivamente o papel da distribuição eletrônica na banda 5d da Pt sobre diversas reações catalíticas [23, 24, 75, 76], em especial as reações de redução de oxigênio [76] e oxidação de H<sub>2</sub> na presença de CO [23, 24]. De maneira simples, foi observado que o valor do centro de energia da banda d pode ser utilizado como um descritor de reatividade, onde a variação da posição em energia dos estados d em relação ao nível de Fermi altera a energia dos estados responsáveis pela ligação adsorbato-superfície [75]. Contudo, é importante investigar também o papel que a energia dos estados de valência das moléculas reagentes tem sobre a reatividade catalítica.

A partir do uso da Teoria dos Orbitais Moleculares, Fukui e colaboradores [77, 78] conseguiram explicar as regras de ciclo-adição pericíclicas de Woodward-Hoffmann [79]. De

modo intuitivo, apenas considerando os orbitais preenchidos e os desocupados de ambas as moléculas, ou seja, considerando apenas as interações entre HOMO e LUMO, ele foi capaz de prever o porquê certas reações eram permitidas (como a adição de butadieno ao anidrido maleico) ou proibidas por simetria (como a adição de etileno ao anidrido maleico) [80]. Mesmo sendo um conceito simples, que obteve grande sucesso quando aplicado para outros tipos de reações orgânicas [80], a idéia central pode parecer contra-intuitiva, já que apenas dois pares de orbitais são usados para prever a reatividade dos compostos. Contudo, na Teoria de Orbitais Moleculares, é observado que orbitais atômicos com níveis de energia próximos entre si possuem uma maior interação (formam orbitais ligantes com menor energia), do que orbitais que apresentam uma grande diferença de energias. Desta forma, é de se esperar que os orbitais ocupados mais energéticos, como o HOMO de uma molécula, irão interagir com o LUMO do outro composto, tendo em vista que a combinação entre quaisquer outros orbitais produzem um ganho de energia menor. É importante enfatizar que tanto interações LUMO-LUMO e HOMO-HOMO não contribuem para diminuir a energia do sistema, uma vez que nenhum dos dois novos orbitais formados pela interação LUMO-LUMO serão preenchidos. Por outro lado, as interações HOMO-HOMO não acarretam um ganho de energia já que a energia do orbital anti-ligante formado é sempre mais positiva do que a energia do respectivo orbital ligante. Portanto, apenas as interações HOMO-LUMO são capazes de gerar novos orbitais onde a energia do sistema pode ser de fato minimizada.

Como pode ser percebido pela discussão acima, esta teoria é amplamente aplicada quando a interação das moléculas reagentes é mais significativa do que o estado de transição formado. Em outras palavras, em reações exotérmicas, onde o estado de transição possui características mais similares aos reagentes do que dos produtos [81], a interação inicial entre as moléculas ditará o curso de reação, fazendo com que a interação HOMO-LUMO dos reagentes seja extremamente relevante para a reatividade final. Por outro lado, em reações endotérmicas, o estado de transição é mais próximo aos produtos [81], de forma que a interação dos reagentes possui pouca correlação com o padrão de reatividade observado. Assim, pode ser esperado que no caso de processos de adsorção superficial, que são sempre exotérmicos [82], a interação superfície-adsorbato será responsável pela energia de adsorção.

Desta forma, as interações HOMO-LUMO podem ser muito mais importantes para se obter um quadro geral da reatividade de certas moléculas e superfícies, como no caso de álcoois. Sendo assim, como em eletrocatalise a interação superfície-adsorbato é fundamental para explicar as tendências na atividade eletroquímica para os diferentes materiais e

moléculas de interesse, uma abordagem utilizando a Teoria dos Orbitais de Fronteira pode trazer algumas respostas adicionais, além de ser muito pouco explorada em eletrocatalise.

## 1.6 Objetivos deste Trabalho

Como discutido, diversas estratégias de uso do etanol em dispositivos eletroquímicos, como células a combustível, podem ser empregadas para a obtenção de energia elétrica com maior eficiência e menor emissão de poluentes atmosféricos. Neste sentido, o objetivo principal deste trabalho é estudar as possíveis aplicações de etanol em células a combustível, tanto pela sua oxidação direta quanto pela oxidação de hidrogênio obtido a partir da sua reforma. Como cada etapa possui problemas correlatos, porém distintos, este estudo será dividido em duas partes. A primeira trata do estudo da ROH na presença de CO, que é focado nos efeitos da temperatura sobre as propriedades eletrônicas e sobre os processos de oxidação do CO, para materiais bem estabelecidos como Pt/C, PtRu/C e PtMo/C. De forma a obter um entendimento mais profundo sobre a atividade catalítica observada, os materiais foram caracterizados quanto sua composição química, estrutura cristalina local e estendida, além da determinação do nível de ocupação dos estados 5d da Pt. Nesta etapa de caracterização, foi dada bastante ênfase à técnica de Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS, do inglês *X-Ray Absorption Spectroscopy*), por permitir obter informação estrutural e da vacância eletrônica nas condições operacionais de uma célula. Assim, foi desenvolvida, para este estudo, uma célula a combustível espectro-eletroquímica para a obtenção dos espectros na borda da Pt em condições de operação real do catalisador anódico. Já na análise da resposta eletroquímica dos catalisadores foi desenvolvido um equacionamento matemático baseado no modelo cinético atualmente aceito para esta reação, que permite obter os recobrimentos superficiais experimentais das espécies de H, CO e OH. Os resultados de caracterização foram correlacionados com as atividades catalíticas observadas, o que fornecem informações valiosas para o desenho racional dos catalisadores.

A segunda parte deste trabalho trata do estudo da oxidação direta de etanol em superfícies monocristalinas em meio alcalino. Devido ao pouco número de trabalhos sobre a oxidação de etanol em pH elevado, em contraste com o observado em meio ácido, decidiu-se iniciar os estudos em superfícies monocristalinas, de forma a obter máximo controle sobre as propriedades da superfície empregada, o que possibilitou uma correlação de maneira muito mais direta entre as tendências de reatividade e a variação de um determinado parâmetro. Para tanto, de forma a entender melhor a ROE e assim seu mecanismo de reação, foram avaliados

os efeitos de diferentes cátions em conjunto com o estudo do efeito da presença de outros grupos funcionais no esqueleto da molécula de etanol. Também foram avaliados os efeitos da presença de modificadores superficiais controlados, como a presença de clusters de óxidos de metais de transição 3d sobre a reatividade da molécula de etanol. Para isso, foram utilizadas técnicas voltamétricas em monocristais de Pt, Au e Ir na orientação (111), além de se efetuar experimentos de FTIR em configuração de camada fina para determinação dos produtos de reação da oxidação dos álcoois estudados. Os resultados obtidos foram analisados dentro do contexto da Teoria dos Orbitais de Fronteira, onde as propriedades moleculares dos álcoois em estudo foram obtidas por cálculos mecânico-quanticos utilizando a metodologia da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*).



## CAPÍTULO II – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

*“Se eu encontrei 10.000 maneiras de fazer algo que não funciona, eu não falhei. Eu não fico desencorajado, porque toda tentativa errada descartada é mais um passo adiante”*

***Thomas A. Edson***

### 2.1 Procedimentos dos Experimentos para os Estudos da ROH na Presença de CO em Célula Unitária do Tipo PEM

Os procedimentos experimentais empregados para o estudo da eletrocatalise da ROH na presença de CO em células a combustível do tipo PEM, são descritos a seguir, detalhando desde a metodologia de síntese dos eletrocatalisadores, preparação dos eletrodos de difusão de gás (EDG), até o uso do sistema de célula unitária acoplada ao espectrômetro de massas e a estação de testes para o controle dos parâmetros experimentais. Além dos testes eletroquímicos realizados em nosso laboratório (IQSC-USP), também foram utilizadas as dependências do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) para conduzir os experimentos de Absorção de Raios-X (XAS - do inglês *X-Ray Absorption Spectroscopy*), para o qual foi utilizada uma célula espectro-eletroquímica especialmente desenhada para a obtenção dos espectros de absorção *in situ* em condições reais de operação. Cabe destacar que esta etapa do estudo contou com a ampla experiência do grupo nesta área de pesquisa de H<sub>2</sub>/CO [7,16-18, 20-22, 31, 32, 35, 38, 39, 41, 44-48, 55, 83].

### 2.1.1 Síntese de Nanocatalisadores pelo Método do Ácido Fórmico

Tendo em mente que materiais como PtRu/C e PtMo/C são os que demonstram uma maior tolerância ao CO durante a oxidação de H<sub>2</sub> frente ao catalisador de Pt/C, e ainda apresentam mecanismos de tolerância ligeiramente distintos entre si, foi decidido utilizar os eletrocatalisadores de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C para realização deste estudo. Os materiais de Pt/C e PtRu/C foram obtidos comercialmente da Etek (USA), sendo que o eletrocatalisador de PtMo/C foi sintetizado em nosso laboratório utilizando o Método do Ácido Fórmico [16, 55, 84, 85] para a redução dos precursores metálicos. Este método foi escolhido tendo em vista a preparação de materiais nanoparticulados com tamanho entre a 2-4 nm, alta dispersão das partículas formadas, além de deixar poucos resíduos de síntese no material final.

O método do ácido fórmico consiste da adição do pó de carbono (suporte de alta área superficial para as partículas catalíticas) em solução de ácido fórmico (J.T. Baker, 88%), na concentração desejada, que serve como meio redutor. Após a estabilização da dispersão mantida em um banho de água termostatizada a 80 °C, são adicionadas as soluções dos metais precursores nas concentrações apropriadas, que foram o ácido hexacloroplatínico (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.4H<sub>2</sub>O, Johnson Matthey) e o molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O, Mallinckrodt) para os sais dos metais de Pt e Mo, respectivamente. Este método também possibilita a variação do pH e da atmosfera de síntese durante o processo de redução, sendo que estudos prévios indicaram que a melhor condição de síntese para obtenção de PtMo/C é quando o material é obtido sob H<sub>2</sub> em pH inicial de síntese próximo a 2. Após a adição dos metais, a mistura é filtrada e lavada várias vezes para se retirar o excesso de ácido fórmico/formiato e cloretos dissolvidos. Por fim o pó catalítico é levado em estufa por 100 °C durante duas horas.

### 2.1.2 Eletrodos de Difusão de Gás e Preparação da Camada Catalisadora

Os eletrodos de difusão de gás (EDG) são empregados em células a combustível devido à sua grande área superficial e por permitir um bom transporte do gás até as partículas catalíticas. O EDG consiste de um tecido de grafite sobre o qual são depositadas uma camada difusora e uma camada catalítica. Estes eletrodos foram usados em todos os experimentos eletroquímicos realizados, inclusive nos experimentos de XAS *in situ*, sendo a camada difusora produzida em nosso laboratório como descrito na literatura [7, 83]. Já a camada catalisadora consiste da preparação de uma suspensão contendo o material catalítico desejado

e o ionômero de Nafion<sup>®</sup> nas quantidades de 64,5% em massa de catalisador sobre a massa total a ser depositada sobre a camada difusora. Após a preparação da suspensão, esta é seca utilizando arraste de gás em fluxo de ar até que a formação de um pó seja observada. Este pó contendo o catalisador impregnado com Nafion<sup>®</sup> é misturado a uma quantidade de isopropanol o suficiente para ser depositado quantitativamente com o auxílio de um pincel sobre a camada difusora. Após o término do processo de deposição, o EDG contendo tanto a camada difusora como a catalítica é seco em estufa a 80 °C por 1 hora.

### 2.1.3 Membrana Trocadora de Prótons (Nafion<sup>®</sup>)

Para o transporte de prótons entre o ânodo e o cátodo foram usadas membranas de Nafion<sup>®</sup> (DuPont). Apesar de membranas com diferentes espessuras (*ca.* 25-200 µm) terem sido testadas, foi decidido utilizar a membrana 115, que apresenta 145 µm de espessura, já que esta mostrou o melhor compromisso entre baixa permeação tanto ao oxigênio quanto ao hidrogênio, bem como uma resistividade não muito elevada.

As membranas foram previamente tratadas com solução a 3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 75-80 °C para retirada de impurezas orgânicas, lavadas várias vezes com água destilada a quente para eliminação do excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e em seguida em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> também a quente (80 °C) para a retirada de impurezas metálicas. Todas as membranas foram lavadas e acondicionadas em recipientes contendo água purificada Milli-Q até o seu uso.

### 2.1.4 Montagem do Conjunto Membrana-Eletrodos e da Célula Unitária

Para a obtenção do conjunto Membrana – Eletrodos (*MEA*, do inglês *Membrane Electrode Assembly*), um par de eletrodos foi unido, um de cada lado da membrana, em conjunto com um par de espaçadores, por prensagem a quente (125 °C, 1000 kgf cm<sup>-2</sup>) durante dois minutos. A função dos espaçadores é compensar o excesso de volume no centro do conjunto membrana – eletrodos, evitando vazamentos após a montagem da célula unitária. Após a etapa de preparação do *MEA*, estes são acondicionados entre duas placas de grafite, desenhadas para a entrada e saída dos gases reagentes. Estas placas ainda contêm um termopar para o controle de temperatura, sendo que o conjunto todo é fechado entre duas placas de alumínio que servem como coletores de corrente, bem como para acomodar os cartuchos de aquecimento da célula. A célula já montada é monitorada por uma estação de

trabalho que permite o controle das variáveis de temperatura, fluxo e pressão dos gases reagentes e da temperatura, corrente e potencial da célula em estudo.

### 2.1.5 – Curvas de Polarização em Estado Estacionário

A célula de  $4,62 \text{ cm}^2$  foi mantida em uma temperatura constante de 30 a 80 °C e a temperatura dos umidificadores mantida em 5 °C para  $\text{O}_2$  e 15 °C para  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_2/100 \text{ ppm}$  de CO acima da temperatura da célula. A pressão parcial de  $\text{H}_2$  puro ou na presença de CO foi mantida constante em 1,0 atm, e a pressão parcial de  $\text{O}_2$  também mantida a 1,0 atm [7, 83]. Os fluxos dos gases foram fixados em  $300 \text{ mL min}^{-1}$ , sendo que no ânodo foi utilizado um conjunto misturador constituído de 4 fluxímetros mássicos MKS 1179 (três com vazão máxima de  $500 \text{ mL min}^{-1}$  e um de  $20 \text{ mL min}^{-1}$ ) e uma central de controle MKS 249. O sistema foi montado e regulado para que a leitura do equipamento correspondesse ao fluxo desejado de gás na temperatura ambiente.

As curvas de polarização foram realizadas com o auxílio de uma carga eletrônica (HP6050-A) para controlar a corrente da célula no valor desejado, sendo medido o potencial da célula para cada valor de corrente prefixado. Na determinação do sobrepotencial, devido à presença de CO no gás anódico, primeiramente é obtida a curva de polarização da célula alimentada com  $\text{H}_2/\text{O}_2$  puros após um período de condicionamento de 2 horas com o potencial da célula constante em 700 mV. Após o término do experimento com  $\text{H}_2$  puro, troca-se o gás anódico para  $\text{H}_2/100 \text{ ppm}$  de CO, deixando mais 2 horas em 800 mV de potencial da célula para que ocorra a adsorção do CO no catalisador anódico, mantendo todos os outros parâmetros constantes. Este tempo de adsorção é necessário para que se obtenha o perfil de polarização estacionária no pior cenário possível. Já o valor de 800 mV foi escolhido de forma a minimizar o sobrepotencial anódico durante o processo de adsorção, mas ainda mantendo um nível de densidade de corrente de forma a garantir o fluxo de prótons nas condições ideais. As equações 2.1 e 2.2 mostram o cálculo do sobrepotencial causado pela presença do CO, considerando que o sobrepotencial do  $\text{H}_2$  puro é próximo à zero até densidades de corrente próximas de  $3 \text{ A cm}^{-2}$  [86] em Pt/C.

$$E = E^0 - \eta_{an} - |\eta_{cat}| - R_i j \quad (2.1)$$

$$\eta_{\text{H}_2/\text{CO}}(j) = E_{\text{H}_2}(j) - E_{\text{H}_2/\text{CO}}(j) \quad \text{para} \quad \eta_{\text{H}_2} \cong 0 \quad (2.2)$$

### 2.1.6 Espectrometria de Massas *on line* Acoplada ao Ânodo

Os experimentos de Espectrometria de Massas (MS) *on line* foram realizados em conjunto com os experimentos eletroquímicos, com o espectrômetro de massas acoplado na saída dos gases do compartimento anódico da célula unitária. O acoplamento foi efetuado introduzindo o capilar de admissão dos gases à câmara de alto-vácuo até um dos canais de difusão do gás na placa de grafite. De forma a monitorar a variação das espécies produzidas ou consumidas no ânodo como um todo, o capilar foi fixado perto da tubulação de saída dos gases. Este tipo de acoplamento possibilita um menor tempo de resposta entre as espécies produzidas eletroquimicamente e sua detecção no espectrômetro. As medidas foram efetuadas em um espectrômetro de massas OmniStar<sup>®</sup> (GSD 301 Pfeiffer Vacuum, Prisma QMS 200) com energia de ionização em 70 eV e corrente de emissão de 1 mA. A detecção dos íons foi efetuada por meio de uma unidade multiplicadora de elétrons (voltagem comum = 1000 V) presente no equipamento.

Os experimentos constituem o monitoramento da corrente iônica de algumas espécies com razão massa/carga bem definidas para cada sobrepotencial anódico em estado estacionário, ou sua evolução temporal quando em condições de dinâmica oscilatória. As razões massa/carga medidas foram as de 28 (CO), 44 (CO<sub>2</sub>), 15 (CH<sub>4</sub> na forma de CH<sub>3</sub><sup>+</sup>) e 12 (C) para o monitoramento do consumo de CO, produção de CO<sub>2</sub>, produção de CH<sub>4</sub> e a verificação das variações nas demais massas observadas pelo monitoramento do carbono. Os valores da corrente iônica de interesse foram calibrados pela utilização de misturas especiais contendo CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub> a 50 ppm em hidrogênio balanceado, variando a concentração final entre 5, 10, 25 e 50 ppm por meio da mistura do gás de calibração com H<sub>2</sub> puro, realizado pelo conjunto de fluxímetros mássicos. A correlação linear entre a corrente iônica medida e as concentrações de calibração foi sempre superior que 99,9%.

## 2.2 Procedimentos dos Experimentos de Caracterização das Propriedades Físico-Químicas dos Nanocatalisadores

Tão importante quanto à observação das propriedades catalíticas de um determinado material é sua caracterização físico-química, onde composição química, estrutura cristalina e propriedades eletrônicas são fundamentais para se correlacionar com a atividade catalítica observada e assim determinar o que é mais desejável no catalisador de acordo com sua

aplicação. Para isso a utilização de técnicas que empregam a interação de raios-X com a matéria foi fundamental, tanto para obter informações a respeito da composição química do catalisador (*EDS* e *XPS*) quanto para a obtenção dos parâmetros estruturais e vacância eletrônica (*DRX* e *XAS*). Também foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (*TEM* - do inglês *Transmission Electron Microscopy*) para determinação do tamanho médio das partículas. A seguir são detalhados os procedimentos experimentais utilizados para cada técnica empregada neste estudo.

### 2.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (*TEM*)

Considerando que uma maior área superficial de um determinado catalisador promove um aumento nas taxas cinéticas do processo de interesse, o uso de nanopartículas é essencial tanto para promover este aumento superficial quanto para aumentar a utilização atômica do catalisador, já que em reações catalisadas por superfície, como na eletrocatalise, apenas os átomos presentes nas camadas superficiais são utilizados para a promoção da cinética reacional. Neste sentido, a determinação precisa do tamanho das partículas é essencial para correlacionar efeitos de área com a taxa de reação dos processos eletrocatalíticos estudados. Para tanto foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão, que consiste em iluminar a amostra com um feixe de elétrons com energia cinética suficiente para que seu comprimento de onda associado seja inferior a alguns nanômetros, detectando estes elétrons que atravessam a amostra com um dispositivo de imagem como um anteparo de fósforo ou uma câmera *CCD* (de inglês *Charge-Coupled Device*). Além de permitir a visualização das nanopartículas com alta-resolução, a interação do feixe de elétrons com a amostra possibilita obter informações do material explorando recursos de difração de elétrons e de técnicas espectroscópicas associadas. Contudo, este tipo de técnica possui uma baixa amostragem, já que apenas pequenas áreas podem ser observadas em grande detalhe por vez.

As análises de *TEM* foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de São Carlos, em um microscópio Philips CM 120, com filamento LaB<sub>6</sub> e operando a uma tensão de 120 kV. Para as medidas do tamanho de partícula e obtenção do histograma de distribuição de tamanhos foi utilizado o método de imagem por contraste atômico, em diversas magnificações e diversas regiões da amostra, de forma a minimizar erros associados à baixa amostragem inerente a técnica, sendo contada cerca de 200 partículas para confecção do histograma. Também foram obtidas imagens em modo de contraste por difração para confirmar se as partículas presentes eram cristalinas ou amorfas.

### 2.2.2 Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDXS)

Como comentado sobre a técnica de *TEM*, o método de microscopia eletrônica permite não apenas a caracterização dos materiais por meio de imagens de alta resolução, mas também fazendo uso de técnicas espectroscópicas. Para determinação da composição química, é possível analisar os raios-X emitidos pelos elementos após a interação da amostra com os elétrons de alta energia. Desta forma, estes raios X gerados são separados por energia e posteriormente detectados, fornecendo informação a respeito da quantidade dos elementos presentes na amostra. Foi utilizada a técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (*EDSX*) dentro de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Leica-Zeiss LEO 440 com aceleração dos elétrons em 20 kV equipado um microanalisador *Link Analytical QX2000* e detector de SiLi resfriado a 77 K. Foram determinadas tanto a relação Metal/Carbono quanto a fração atômica de Pt:Mo presentes nos catalisadores sintetizados.

### 2.2.3 Espectroscopia Foto-Eletrônica por Absorção de Raios X (XPS)

A técnica de Espectroscopia Foto-Eletrônica por Absorção de Raios X (*XPS* - do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) faz uso do efeito fotoelétrico para determinação da energia cinética de elétrons ejetados (foto-elétrons) após absorção de raios X “moles”. Considerando que a energia dos fótons incidentes pode variar de 1800 a 1300 eV, os elétrons ejetados são provenientes de camadas atômicas internas e que trazem consigo informações a respeito de quais elementos estão presentes na amostra, bem como deslocamentos no pico de emissão dos foto-elétrons possibilitam identificar o ambiente químico em que este átomo se encontra.

Portanto, para determinação do ambiente químico das espécies de Pt e Mo no catalisador de PtMo/C, foram realizadas medidas de *XPS* em um espectrômetro SPECS Phoibos HSA3500 150 MCD9 equipado com fonte de raios X com alvo de alumínio ( $K_{\alpha}$ Al 1487 eV energia de fóton) e energia de passagem de 20 eV. Os espectros foram analisados utilizando um método de deconvolução de picos por ajuste de funções gaussianas e lorentzianas, levando em consideração a separação entre os dubletos espectrais devido à interação spin-órbita para os orbitais de simetria p, d ou f, e a razão de área intrínseca aos dubletos. Também foi considerado o efeito de assimetria do pico de foto-emissão em energias

superiores ao centro de emissão ocorrente para espécies metálicas, característico da presença de estados eletrônicos vazios em torno da energia de Fermi (banda de condução).

#### 2.2.4 Difratometria de Raios X (DRX)

Além dos processos de absorção e emissão de raios X, processos não destrutivos como a difração de ondas também pode ser utilizado para obter informação a respeito da estrutura dos materiais. Devido ao comprimento de onda dos raios X serem da ordem de alguns angstroms, o processo de difração irá ocorrer justamente quando fótons de raios X atravessarem um material cristalino, onde as distâncias das ligações químicas servem de “fendas” para que estes fótons possam sofrer interferência e carregar, assim, a informação cristalográfica da amostra. Devido a este processo de interferência dos diversos fótons incidentes sobre a amostra, quanto menor for o tamanho dos cristais, menos efetivo será esse processo de interferência, gerando assim um padrão de difração mais largo do que o usual observado para amostras macroscópicas. Desta forma é possível utilizar a técnica de Difratometria de Raios X (DRX) tanto para obtenção dos parâmetros cristalográficos quanto para determinar o tamanho dos cristalitos que podem ser utilizados como aproximação para o limite inferior do tamanho das partículas, mas com um grau de amostragem muito superior que obtido a partir de imagens de *TEM*.

Os experimentos foram efetuados com um difratômetro Rigaku Ultima IV, a uma velocidade de varredura de 2 graus por minuto, entre 20 e 100 em  $2\theta$  graus. O comprimento de onda da radiação incidente foi de 1,5416 Å, que corresponde à banda  $K_{\alpha}$ Cu de um feixe não monocromático. Para a análise do padrão de difração foi efetuada uma rotina de ajuste dos diversos picos de difração simultaneamente, com o objetivo de incluir a informação das diferentes orientações cristalográficas no parâmetro de rede e no tamanho médio dos cristalitos. O detalhamento do procedimento empregado está descrito no Capítulo 3.

#### 2.2.5 – Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

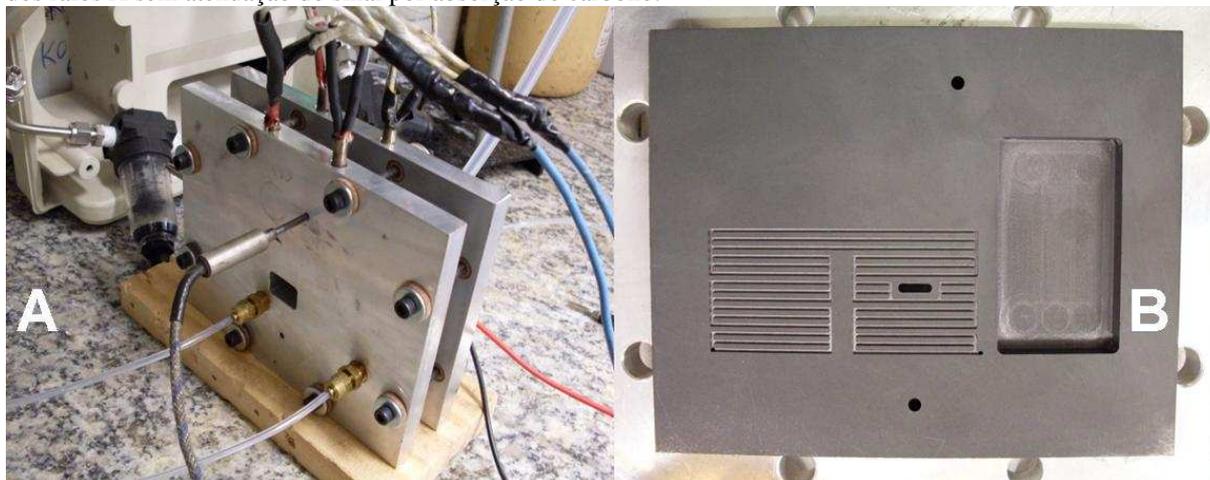
A técnica de Absorção de Raios X *in situ* (XAS - do inglês *X-Ray Absorption Spectroscopy*), fornece informações da estrutura eletrônica dos materiais quando observada a região próxima a borda de absorção (XANES - do inglês *X-ray near-edge structure*), ou informações da estrutura em torno do átomo espalhador, quando analisada a porção do espectro acima da borda de absorção (EXAFS - do inglês *extended X-ray absorption fine*

*structure*). Os resultados obtidos na região *XANES* fornecem informação a respeito da ocupação da banda 5d da Pt, já que o processo de absorção se dá pela transição que ocorre de um foto-elétron ejetado das camadas eletrônicas internas do átomo para um estado eletrônico desocupado localizado nas proximidades do nível de Fermi. Já as informações estruturais podem ser obtidas pela análise da região *EXAFS*, onde o retro-espalhamento causado pelos átomos vizinhos ao átomo absorvedor provoca uma modulação no coeficiente de absorção, observada pelas oscilações de intensidade de absorção após a borda do elemento. Neste estudo foram avaliadas tanto as regiões *XANES* quanto *EXAFS*, sendo que para a análise da região *EXAFS* foi realizado um ajuste considerando várias esferas de coordenação de uma estrutura *fcc*, típica para materiais de Pt e PtRu [32]. As medidas foram efetuadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas) na linha D04B-XAFS1. O sistema de aquisição de dados consiste de três detectores de ionização; incidente -  $I_o$ , transmitida -  $I_t$  e referência -  $I_r$ . O canal de referência é usado para calibração da posição da borda de absorção, através do uso de uma folha do elemento metálico sob análise.

Para a obtenção dos espectros nas condições operacionais de uma célula a combustível foi construída uma célula espectro-eletoquímica como se pode observar na Figura 2.1a. O desenho das placas de grafite está identificado na Figura 2.1b, destacando a presença da região de distribuição de gás antes da região central do eletrodo de forma que a célula seja alimentada com o gás umidificado, eliminando problemas de ressecamento da membrana, sem a necessidade de aparatos adicionais à célula. É importante ressaltar que a utilização de uma célula espectro-eletoquímica, especialmente desenhada para realização dos experimentos em condições de temperatura e umidade relativa reais de operação, não é comum, sendo que apenas alguns grupos de pesquisa do mundo possuem tal aparato [87, 88].

Já o procedimento de preparação dos eletrodos utilizados nos experimentos de XAS consiste em prensar o pó catalítico previamente impregnado com Nafion<sup>®</sup>, como descrito anteriormente, sob diversas camadas difusoras com área de eletrodo de  $0,6 \text{ cm}^2$ . Como para este tipo de experimento é necessário utilizar uma carga de  $6 \text{ mg cm}^{-2}$  de Pt, essencial para obter um alto sinal de absorção no espectro XAS, todo o material eletródico foi prensado sob uma área restrita utilizando de 2 a 3 camadas de eletrodo contendo uma janela onde o material catalítico ficará prensado, além de uma camada base, sem recortes, justamente para suportar o material catalítico e as demais camadas.

Figura 2.1 – Célula espectro-eletróquímica adaptada para realização dos experimentos de Absorção de Raios X (XAS *in situ*) em condições reais de operação de uma célula eletroquímica. (A) célula montada com o eletrodo de trabalho; (B) placa da célula onde fica o eletrodo de trabalho. O recorte no meio da placa é para a passagem dos raios X sem atenuação do sinal por absorção do carbono.



De forma a avaliar o efeito da temperatura sobre as propriedades eletrônicas de materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C foram empregadas as temperaturas de 30, 40, 55, 70 e 80 °C, abrangendo assim uma ampla faixa de temperatura de operação da célula. Em seguida também foi avaliado o efeito da atmosfera gasosa sobre a vacância eletrônica dos materiais, utilizando H<sub>2</sub> e CO. Estes gases foram estudados nas diversas temperaturas como descritas anteriormente. O potencial do eletrodo foi mantido em 0,05 V vs. EHR de forma a simular o potencial do ânodo quando na presença de H<sub>2</sub>.

### 2.3 – Procedimentos dos Experimentos da Oxidação de Álcoois

Os procedimentos experimentais envolvidos no estudo da eletrocatalise da oxidação de álcoois em meio alcalino estão descritos a seguir, sendo utilizadas as técnicas de voltametria cíclica para a obtenção da resposta eletroquímica durante a oxidação de cada álcool nas diferentes superfícies monocristalinas, além de experimentos de FTIR *in situ* em configuração de camada fina, possibilitando uma identificação qualitativa das espécies produzidas durante a reação de oxidação. Cabe destacar que a realização destes experimentos em superfícies monocristalinas foi conduzida nas dependências do Argonne National Laboratory (USA), sob a supervisão do pesquisador Nenad Markovic, que possui vasta experiência com este tipo de sistema experimental [6, 19, 34, 71-74, 89, 90].

### 2.3.1 Experimentos Eletroquímicos em Meio Alcalino

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados utilizando uma célula eletroquímica de desenho convencional para três eletrodos, sendo construída com materiais à base de fluoropolímeros. Isto foi definido de forma a evitar o emprego de vidro em soluções alcalinas, que conhecidamente provoca corrosão da matriz de borosilicato, levando assim a contaminação dos eletrodos e possivelmente do processo em estudo [71]. As soluções alcalinas utilizadas foram hidróxido de lítio monohidratado (Sigma Aldrich® – Fluka 99,999%), hidróxido de sódio monohidratado (TraceSelect® – Fluka 99,9995%) e hidróxido de potássio (TraceSelect® – Fluka 30% em peso, pureza correspondente a 99,999%) sempre na concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Já os álcoois em estudo foram escolhidos de forma a variar efeitos eletrostáticos intramoleculares, como a inserção de grupos mais ou menos eletronegativos em pontos afastados do centro reativo da molécula alcoólica. Para tanto foram utilizados os seguintes álcoois: metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, isobutanol, etilenoglicol, 2-fluor-etanol, 2,2-difluor-etanol, 2,2,2-trifluor-etanol, etanolamina e álcool benzílico, todos Sigma-Aldrich com grau de pureza de contaminantes metálicos da ordem de ppm ou inferiores. A concentração de álcool foi variada entre 1 mmol L<sup>-1</sup> até 0,2 mol L<sup>-1</sup>, dependendo da reatividade do respectivo álcool.

As voltametrias foram realizadas a 50 mV s<sup>-1</sup> no intervalo de potencial suficiente em cada superfície para cobrir toda a região da adsorção de H<sub>upd</sub> (quando presente) até a formação de espécies OH<sub>ads</sub>, sem, no entanto, alterar de forma irreversível a superfície monocristalina. Para todos os experimentos foi utilizado um eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl saturado, conectado à célula eletroquímica por intermédio de uma ponte salina. Todos os resultados estão comparados na escala do eletrodo de hidrogênio reversível (EHR). É importante ressaltar que apenas o primeiro ciclo voltamétrico foi utilizado, evitando assim, a contaminação da superfície por espécies presentes no eletrólito suporte, ou pelos subprodutos da própria reação de interesse.

### 2.3.2 Procedimento de Preparação das Superfícies (111)

Os eletrodos de trabalho utilizados neste estudo foram monocristais de Pt, Au e Ir (cilindro de 6 mm de diâmetro e 4 mm de altura) com sua face polida na orientação (111) com um erro de corte (do inglês *miscut*) inferior a 0,1°. Estes materiais foram escolhidos devido ao variado grau de interação metal-água, denominado de oxofilicidade, para determinação da

interação metal-álcool e a influência da presença de óxidos superficiais na catálise destes álcoois. Os experimentos foram efetuados apenas nas superfícies com orientação (111), devido à sua alta estabilidade e estrutura bem definida em ambiente eletroquímico.

Antes da realização de cada voltametria o eletrodo foi lavado em ácido perclórico, para remoção de metais de transição que possam estar depositados devido a impurezas na solução alcalina [71]. De modo a garantir uma superfície altamente reprodutível, para todos os experimentos, cada eletrodo foi aquecido em um forno de indução por rádio-frequência a temperatura de dois terços da temperatura de fusão de cada metal, durante 7 minutos, em atmosfera de 4% H<sub>2</sub>/Argônio balanço para reorientação/reorganização da superfície monocristalina. Após o procedimento de aquecimento o eletrodo foi resfriado por mais 7 minutos e protegido com uma gota de água ultra-pura (Milli-Q, resistividade igual a 18,2 Mohm cm e nível de TOC inferior a 3 ppb) para sua transferência até a célula eletroquímica [71-74].

### 2.3.3 Experimentos de FTIR em Configuração de Camada Fina

Para a realização dos experimentos de FTIR *in situ*, foi utilizada uma célula espectro-eletroquímica convencional [50, 51, 53, 57]. Como a utilização de monocristais permite apenas medida em configuração de camada fina, os eletrodos foram preparados como descrito anteriormente, e montados em uma pinça de Teflon<sup>®</sup>, contendo um sistema de rosca especialmente desenhado para um controle da pressão que a superfície do eletrodo exercerá quando pressionado contra a janela prismática, para a passagem do feixe de radiação infravermelha. A janela utilizada foi um prisma de cristal de fluoreto de cálcio (60° entre as faces), polido antes de cada experimento. Foi decidido utilizar um método de varredura do potencial do eletrodo de trabalho de forma simultânea à coleta dos espectros, sendo então utilizados 4 interferogramas acumulados por espectro, com resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup> e velocidade de varredura do potencial de 1 mV s<sup>-1</sup>. Assim, para cada experimento, foram obtidos cerca de 150 espectros, dependendo da janela de potencial empregada. O eletrodo de referência utilizado foi o mesmo descrito anteriormente (Ag/AgCl), sendo os resultados convertidos para a escala de hidrogênio.

## CAPÍTULO III – METODOLOGIA TEÓRICA

*“Se soubéssemos o que estamos fazendo não chamaríamos de pesquisa, não é mesmo?”*

*Albert Einstein*

### 3.1 Mecanismo da Reação de Oxidação de Hidrogênio na Presença de CO

A utilização de todas as ferramentas possíveis para a elucidação de um determinado problema é sempre desejável, sejam elas de cunho experimental ou o desenvolvimento de modelos teóricos práticos que possam ser utilizados para fazer previsões de novos experimentos ou obter parâmetros fundamentais do sistema em estudo. Para o estudo da ROH na presença de CO, além dos experimentos de polarização anódica, também se faz necessário o uso de modelos teóricos de forma a validar as diversas rotas de mecanismo propostas na literatura [12]. Nos últimos anos um modelo mais simples da ROH na presença de CO tem tido bastante sucesso ao explicar os processos de oscilação espontânea do sobrepotencial anódico [36, 38-41], sem, no entanto, necessitar de considerações de isotermas não-lineares (como exemplo as isotermas de Frunkim e Tenkin) ou a natureza específica da adsorção do CO [91, 92]. Apesar do sucesso deste mecanismo em explicar os processos oscilatórios em diversos catalisadores, ainda é necessário avaliar sua capacidade de reproduzir os dados em estado estacionário.

Neste sentido, nas seções a seguir serão descritas as reações químicas essenciais ao mecanismo de reação da ROH na presença de CO, bem como as equações diferenciais utilizadas na modelagem. Levando em conta que o modelo será empregado sob considerações de estado estacionário, o sistema de equações diferenciais foi simplificado para um sistema de

equações algébricas não-lineares, sendo que a partir do modelo, também foram extraídos os recobrimentos das espécies superfícies de hidrogênio e CO em função do sobrepotencial da célula.

### 3.1.1 Equacionamento Diferencial do Mecanismo de Reação

Antes de se introduzir as equações diferenciais que descrevem o modelo empregado neste estudo, serão apresentadas as reações eletroquímicas elementares do mecanismo da ROH na presença de CO. O mecanismo proposto é composto por apenas cinco etapas elementares, compreendendo os processos de adsorção e oxidação do H<sub>2</sub> (etapa de Tafel r3.1 e etapa de Volmer r3.2), o processo de adsorção de CO (r3.3), formação de OH superficial (r3.4) e a etapa de oxidação do CO pelas espécies OH via uma reação do tipo Langmuir-Hinshelwood (r3.5). As reações do hidrogênio são amplamente aceitas na literatura [36, 38-41, 86, 92], ressaltando que não foi considerada a etapa de Heyrovsky devido ao fato do conjunto de reações propostas reproduzir satisfatoriamente o perfil experimental sem a necessidade de aumentar a complexidade do mecanismo. Consideração similar foi utilizada na descrição da etapa de adsorção do CO, onde foi considerada apenas a adsorção linear da molécula de CO, mesmo que estudos na literatura demonstrem a presença tanto da forma linear, por ponte ou até mesmo multi-coordenado [12, 93]. Já as etapas de formação de OH superficial e a etapa de oxidação do CO descrevem os processos usualmente aceitos para estas reações, como o conhecido processo superficial de Langmuir-Hinshelwood [26-28, 31, 34].



onde as constantes cinéticas e de equilíbrio são:  $k_{\text{ads}}^{\text{H}}$  representa a taxa de adsorção de H<sub>2</sub> dada em A cm<sup>-2</sup> atm<sup>-1</sup>,  $K_{\text{H}}$  é a constante de equilíbrio referente ao processo de dessorção do hidrogênio adsorvido dada em atm;  $k_{\text{ox}}^{\text{H}}$  representa a taxa de oxidação do hidrogênio

adsorvido dada em  $A \text{ cm}^{-2}$ . Já as constantes  $k_{ads}^{CO}$  e  $K_{CO}$  representam a taxa de adsorção de CO e a constante de equilíbrio da reação de dessorção do CO, dadas respectivamente em  $A \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$  e  $\text{atm}$ . Os parâmetros  $k_{ox}^{OH}$  e  $k_{red}^{OH}$  correspondem às taxas de formação e redução do OH superficial, respectivamente, dadas em  $A \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$  e  $A \text{ cm}^{-2}$ . Por fim a constante  $k_{ox}^{CO}$  representa a taxa de oxidação do CO adsorvido, dada em  $A \text{ cm}^{-2}$ . Todas as constantes cinéticas são referentes à área geométrica do eletrodo.

Após a descrição das etapas elementares do mecanismo da ROH na presença de CO, foram construídas as equações diferenciais ordinárias que representam a taxa de variação dos recobrimentos superficiais das espécies de hidrogênio, CO e OH, bem como a taxa de variação do sobrepotencial anódico e das pressões parciais de CO e  $\text{CO}_2$  na câmara anódica. As equações foram escritas tendo em vista que a velocidade de formação de uma determinada espécie é contada como um termo positivo, ou seja, que aumente o valor da derivada temporal daquela espécie; e que uma reação que consuma determinada espécie entra com o termo de velocidade negativo na equação diferencial correspondente. Sendo assim, as equações são apresentadas a seguir:

$$\frac{d\theta_H}{dt} = \left( \frac{1}{\gamma q F} \right) \left[ k_{ads}^H P_{H_2} \theta_0^2 - k_{ads}^H K_H \theta_H^2 - 2k_{ox}^H \theta_H \text{Senh}(\beta\eta) \right] \quad (3.1)$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = \left( \frac{1}{\gamma q F} \right) \left[ k_{ads}^{CO} P_{H_2} \chi_{CO} \theta_0 - k_{ads}^{CO} K_{CO} \theta_{CO} - k_{ox}^{CO} \theta_{CO} \theta_{OH} \text{Exp}(\beta\eta) \right] \quad (3.2)$$

$$\frac{d\theta_{OH}}{dt} = \left( \frac{1}{\gamma q F} \right) \left[ k_{ox}^{OH} \theta_0 \text{Exp}(\beta\eta) - k_{red}^{OH} \theta_{OH} \text{Exp}(-\beta\eta) - k_{ox}^{CO} \theta_{CO} \theta_{OH} \text{Exp}(\beta\eta) \right] \quad (3.3)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \left( \frac{A}{C_{dl}} \right) \left[ j - 2k_{ox}^H \theta_H \text{Senh}(\beta\eta) - k_{ox}^{CO} \theta_{CO} \theta_{OH} \text{Exp}(\beta\eta) - k_{ox}^{OH} \theta_0 \text{Exp}(\beta\eta) + k_{red}^{OH} \theta_{OH} \text{Exp}(-\beta\eta) \right] \quad (3.4)$$

$$\frac{d\chi_{CO}}{dt} = \left( \frac{1}{V_a} \right) \left[ f_0 \chi_{CO}^0 - f \chi_{CO} - \frac{RT_0 A}{P_{H_2} F} (k_{ads}^{CO} P_{H_2} \chi_{CO} \theta_0 - k_{ads}^{CO} K_{CO} \theta_{CO}) \right] \quad (3.5)$$

$$\frac{d\chi_{CO_2}}{dt} = \left( \frac{1}{V_a} \right) \left[ -f \chi_{CO_2} + \frac{RT_0 A}{P_{H_2} F} (k_{ox}^{CO} \theta_{CO} \theta_{OH} \text{Exp}(\beta\eta)) \right] \quad (3.6)$$

$$\theta_0 = 1 - \theta_H - \theta_{CO} - \theta_{OH} \quad (3.7)$$

$$f = f_0 - \frac{R_{amL} T_0 A}{2 P_{H_2} F} (k_{ads}^H P_{H_2} \theta_{free}^2 - k_{des}^H K_H \theta_H^2); \quad \beta = \frac{\alpha F}{RT} \quad (3.8)$$

onde os parâmetros  $\gamma$ ,  $q$  e  $\alpha$  são, respectivamente, o fator de rugosidade do eletrodo dado em  $\text{cm}_{\text{real}}^2 \text{cm}_{\text{geo}}^{-2}$ ,  $q$  é a densidade atômica superficial e  $\alpha$  é o coeficiente de transferência dos processos eletroquímicos elementares. Já  $\eta$  é o sobrepotencial anódico causado pela presença de CO,  $A$  é a área do eletrodo,  $C_{dl}$  o valor da pseudo-capacitância da dupla camada elétrica,  $j$  é a densidade de corrente,  $V_a$  o volume da câmara anódica e  $f$  e  $f_0$  são respectivamente, a vazão volumétrica do gás na saída e na entrada do compartimento anódico. As demais constantes possuem seu significado usual, destacando apenas que por questões de simplificação na conversão de unidades foram utilizadas a constante dos gases tanto em  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  quanto em  $\text{atm L K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ .

Resolvendo o conjunto de equações diferenciais acima é possível determinar a representatividade do presente modelo frente aos dados experimentais, seja em estado estacionário ou em dinâmica oscilatória. Contudo, devido ao grande número de parâmetros envolvidos nas equações, um maior número de dados experimentais independentes, que estejam relacionados com os mesmos parâmetros cinéticos e termodinâmicos, possibilita uma análise mais fiel do modelo, além de permitir um ajuste que forneça maior confiabilidade aos valores obtidos. Portanto, a obtenção experimental dos recobrimentos superficiais é essencial tanto do ponto de vista qualitativo quanto quantitativo.

Apesar da obtenção de informação experimental sobre as espécies na superfície do eletrodo ser altamente desejável, a aplicação de técnicas espectroscópicas como *FTIR*, tão utilizada em estudos contendo eletrólito líquido [49-53, 57, 60-62, 64, 66-68, 93], ainda é uma tarefa impraticável em uma célula a combustível operacional. Entretanto, o conjunto de equações acima pode ser trabalhado dentro de algumas considerações de forma a possibilitar uma estimativa dos recobrimentos superficiais apenas com os dados de corrente-potencial. Para realização desta tarefa foram aplicadas algumas suposições: i) foi considerado que a reação de oxidação do hidrogênio é responsável por produzir a maior parte da densidade de corrente; ii) também foi considerado que a cobertura superficial livre pode ser obtida utilizando a equação 3.1 em posse do grau de recobrimento superficial por hidrogênio; e por fim foram considerados que iii) a soma dos sítios superficiais recobertos por H, CO, OH e livres é unitário e que iv) a cobertura de OH é praticamente zero ao longo da extensa faixa de

sobrepotencial anódico. Cabe ressaltar que esta última consideração é estritamente válida em regime oscilatório, sendo que em regime estacionário o valor do recobrimento por OH não pode ser negligenciado.

Cada suposição descrita acima está baseada em algumas considerações prévias na literatura [36, 39-41, 94], sendo que as afirmações de i a iii são uma direta consequência da cinética rápida de oxidação do hidrogênio, da taxa de variação do recobrimento superficial de hidrogênio e do balanço das espécies que competem pelos mesmos sítios catalíticos. A consideração a respeito da cobertura de OH adsorvido é válida apenas para uma determinada faixa de sobrepotencial, apesar de que estudos na literatura indicam que a cobertura de OH não chegaria a contribuir mais do que 0,5% da superfície total [41]. Sendo assim, aplicando as considerações acima, pode-se derivar a seguinte série de equações:

$$\theta_H^{\text{exp}} = \frac{\left( j - \frac{C_{dl}}{A} \frac{d\eta}{dt} \right)}{2k_{ox}^H \text{Senh}(\beta\eta)} \quad (3.9)$$

$$\theta_0^{\text{exp}} = \sqrt{\left( \frac{\gamma F}{k_{ads}^H P_{H_2}} \frac{d\theta_H^{\text{exp}}}{dt} \right) + \left( \frac{K_H}{P_{H_2}} (\theta_H^{\text{exp}})^2 \right) + \frac{\left( j - \frac{C_{dl}}{A} \frac{d\eta}{dt} \right)}{P_{H_2} k_{ads}^H}} \quad (3.10)$$

$$\theta_{CO}^{\text{exp}} + \theta_{OH}^{\text{exp}} \cong \theta_{CO}^{\text{exp}} = 1 - \theta_H^{\text{exp}} - \theta_0^{\text{exp}} \quad (3.11)$$

Assim, fazendo o uso das equações 3.9 a 3.11, é possível estimar as coberturas superficiais “experimentais” de H e CO, além da cobertura superficial livre, tanto em condições dinâmicas, onde os recobrimentos variam com o tempo e suas respectivas derivadas assumem um valor diferente de zero; ou em condições de estado-estacionário, onde justamente os termos de derivada temporal são iguais a zero, simplificando a análise dos resultados. Cabe enfatizar que a metodologia apresentada aqui é uma alternativa à falta de capacidade de se medir experimentalmente os recobrimentos superficiais, tendo a capacidade de se tornar uma ferramenta útil na análise das propriedades cinéticas de diversos materiais que podem ser aplicados seja tanto para tolerância ao CO durante a oxidação de H<sub>2</sub> ou para a oxidação de diversas outras moléculas orgânicas como metanol ou etanol, por exemplo.

### 3.1.2 Dedução dos Recobrimentos Superficiais em Estado-Estacionário

O mecanismo de reação apresentado acima já foi testado na literatura sob condições de dinâmica oscilatória [36, 39-41], sendo que ainda se faz necessário reproduzir os dados experimentais em estado-estacionário. Para realizar esta tarefa foram utilizadas as equações diferenciais 3.1 a 3.6, onde, aplicando a condição de estado estacionário é possível reduzi-las a equações algébricas. Em seguida estas equações foram simplificadas, utilizando as considerações descritas na seção anterior.

$$0 = k_{ads}^H P_{H_2} \theta_0^2 - k_{ads}^H K_H \theta_H^2 - 2k_{ox}^H \theta_H \text{Senh}(\beta\eta) \quad (3.12)$$

$$0 = k_{ads}^{CO} P_{H_2} \chi_{CO} \theta_0 - k_{ads}^{CO} K_{CO} \theta_{CO} - k_{ox}^{CO} \theta_{CO} \theta_{OH} \text{Exp}(\beta\eta) \quad (3.13)$$

$$0 = k_{ox}^{OH} \theta_0 \text{Exp}(\beta\eta) - k_{red}^{OH} \theta_{OH} \text{Exp}(-\beta\eta) - k_{ox}^{CO} \theta_{CO} \theta_{OH} \text{Exp}(\beta\eta) \quad (3.14)$$

$$j = 2k_{ox}^H \theta_H \text{Senh}(\beta\eta) + k_{ox}^{CO} \theta_{CO} \theta_{OH} \text{Exp}(\beta\eta) + k_{ox}^{OH} \theta_0 \text{Exp}(\beta\eta) - k_{red}^{OH} \theta_{OH} \text{Exp}(-\beta\eta) \quad (3.15)$$

$$\chi_{CO} = \frac{f_0}{f} \chi_{CO}^0 - \frac{RT_0 A}{f P_{H_2} F} (k_{ads}^{CO} P_{H_2} \chi_{CO} \theta_0 - k_{ads}^{CO} K_{CO} \theta_{CO}) \quad (3.16)$$

$$\chi_{CO_2} = \frac{RT_0 A}{f P_{H_2} F} (k_{ox}^{CO} \theta_{CO} \theta_{OH} \text{Exp}(\beta\eta)) \quad (3.17)$$

Nas equações 3.12 a 3.17 pode ser observado o conjunto de equações algébricas aplicando a condição de estado-estacionário ( $dX/dt = 0$ ) nas equações diferenciais derivadas na seção anterior. Apesar de a simplificação de transformar equações diferenciais em equações algébricas reduzir a complexidade do sistema, devido aos termos não-lineares, presentes no processo de adsorção de hidrogênio e na oxidação de CO, ainda não é possível tratá-lo de maneira trivial. Contudo, é possível utilizar algumas das considerações descritas na seção anterior e reduzir o conjunto de equações acima em algo mais simples. Assim, fazendo uso da aproximação i, e combinando as equações 3.12 com 3.8 e 3.13, 3.16 e 3.17 obtêm-se:

$$j = 2k_{ox}^H \theta_H \text{Senh}(\beta\eta) \quad (3.18)$$

$$\chi_{CO} = \frac{f_0}{f} \chi_{CO}^0 - \chi_{CO_2} \quad (3.19)$$

$$f = f_0 - \frac{R_{amL} T_0 A}{2P_{H_2} F} j \quad (3.20)$$

A partir da equação 3.18 é possível extrair uma função do recobrimento superficial de hidrogênio experimental ( $\Theta_H^{\text{exp}}$ ), de forma similar a mostrada pela equação 3.9, mas sem o termo da derivada do sobrepotencial, como mostrado na equação 3.21.

$$\Theta_H^{\text{exp}} = k_{ox}^H \theta_H^{\text{exp}} = \frac{j^{\text{exp}}}{2\text{Senh}(\beta\eta^{\text{exp}})} \quad (3.21)$$

Como a princípio não é conhecido o valor da constante cinética  $k_{ox}^H$ , apenas o perfil da variação do recobrimento de hidrogênio e não seu valor absoluto será dado inicialmente pela equação 3.21. Contudo, é possível utilizar os valores apresentados na literatura por Lopes *et al.* [41] e Neyerlin *et al.* [86] e determinar o valor  $k_{ox}^H$  nas diversas temperaturas e, assim, obter uma boa estimativa da ordem de magnitude de  $\theta_H^{\text{exp}}$ . Desta forma, os dados de polarização anódica em estado estacionário podem ser utilizados para fornecer o valor do recobrimento superficial de H, sendo ainda necessário determinar os recobrimentos por CO e OH. Ainda que a consideração de cobertura por OH igual a zero funcione muito bem quando aplicada aos resultados em dinâmica oscilatória, esta consideração pode perder a validade quando a produção de CO<sub>2</sub> em estado estacionário atingir níveis consideráveis frente à quantidade de CO inicial. Assim, levando em conta que é possível obter o valor de produção de CO<sub>2</sub> pelos experimentos de *MS online (OLMS)*, e considerando que a cobertura por CO possa ser descrita por uma isoterma do tipo Langmuir (modelo simplificado por não incluir variação da energia de adsorção com o recobrimento superficial de CO [82]), incluindo o termo de consumo de CO devido a sua oxidação em altos sobrepotenciais, é possível então, obter uma expressão para o recobrimento superficial experimental por CO:

$$\theta_{CO}^{\text{exp}} = \frac{\chi_{CO}}{\chi_{CO} + K_{CO} + \phi} \quad (3.22)$$

$$\phi = \frac{fP_{H_2} F}{RT_0 A} \chi_{CO_2} \quad (3.23)$$

A variável  $\phi$  é referente ao consumo de CO devido a sua oxidação, seja pela reação com água ou com outras espécies oxidantes como o O<sub>2</sub> que cruza pela membrana [45]. Desta forma, a equação 3.22 oferece uma estimativa do recobrimento superficial por CO, modulada pela sua constante de equilíbrio de dessorção e pelas reações químicas que consomem este CO adsorvido e que também alteram a pressão parcial de CO (equação 3.19). Apesar das variáveis experimentais  $\phi$  e  $\chi_{CO}$  serem determinadas por *OLMS*, ainda é necessário determinar o valor de  $K_{CO}$ . Para isso pode-se fazer uso de uma das características fundamentais das curvas de polarização anódica, o valor da densidade de corrente limite, discutido por Lee *et al.* [95]. Assumindo que a reação de Tafel será a etapa determinante de velocidade quando não houver superfície disponível para a promoção efetiva da adsorção de hidrogênio, combinando as equações 3.12 e 3.18 e considerando que ainda não é observado um processo de oxidação do CO efetivo, deixando ambos os recobrimentos por hidrogênio e OH insignificantes, tem-se que:

$$j_L = k_{ads}^H P_{H_2} \theta_0^2 = k_{ads}^H (1 - \theta_{CO})^2 \quad (3.24)$$

Portanto, a partir da equação 3.24 e desconsiderando o termo  $\phi$  da equação 3.22, já que neste valor de corrente ainda não ocorre o processo de oxidação do CO de forma significativa, pode-se determinar a constante de dessorção do CO, dada por:

$$K_{CO} = \frac{\chi_{CO} \sqrt{j_L}}{\sqrt{k_{ads}^H} - \sqrt{j_L}} \quad (3.25)$$

Utilizando o valor de  $k_{ads}^H$  determinado por Lopes *et al.* [41] a 303K e utilizando um valor de energia de ativação de 0,114 eV, como empregado por Lee *et al.* [95], é possível estimar o valor  $K_{CO}$  nas diversas temperaturas empregadas neste estudo, assim como determinar o valor do recobrimento superficial por CO. Por fim, em posse dos valores de cobertura superficial por H e CO, pode-se estimar o valor da cobertura por OH utilizando a equação 3.10 em estado estacionário. Assim, segue que:

$$\theta_{OH}^{exp} = 1 - \theta_{CO}^{exp} - \theta_H^{exp} - \theta_0^{exp} \quad (3.26)$$

$$\theta_0^{\text{exp}} = \sqrt{\left( \frac{K_H}{P_{H_2}} (\theta_H^{\text{exp}})^2 \right) + \frac{j}{P_{H_2} k_{ads}^H}} \quad (3.27)$$

Portanto, as equações mostradas em 3.21, 3.22, 3.26 e 3.27 são suficientes para se obter uma boa estimativa dos recobrimentos experimentais das espécies principais consideradas no modelo corrente para a ROH na presença de CO.

### 3.2 Análise dos Padrões de DRX para Estrutura *cfc*

Considerando que a obtenção dos parâmetros estruturais se dá pelo ajuste dos picos observados nos difratogramas, neste trabalho foi desenvolvida uma rotina de ajuste do perfil de difração para uma estrutura *cfc* da Pt, considerando os picos observados na região de 30 a 100° em 2θ. Apesar de que o ajuste de vários picos simultaneamente pode parecer mais complicado, este tipo de procedimento possui a vantagem de que os parâmetros obtidos representam uma média de toda estrutura e não apenas de uma determinada orientação cristalográfica. Como este ajuste foi desenvolvido especificamente para materiais com estrutura *cfc* igual a Pt, ela pode ser utilizada tanto para materiais de Pt pura como ligas, aonde ocorre apenas a inserção de um segundo metal na rede cristalina *cfc*.

De forma a obter um ajuste representativo e que contemple a maioria dos efeitos que modificam o perfil de difração, foram considerados: i) que a radiação utilizada não é totalmente monocromática já que a banda de emissão  $K\alpha$ Cu possui duas linhas de emissão próximas,  $K\alpha_1$  ( $\lambda_a = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e  $K\alpha_2$  ( $\lambda_b = 1,5444 \text{ \AA}$ ); ii) que as funções a serem ajustadas são um mistura de funções gaussianas e lorentzianas e iii) que a largura dos picos pode ser associada ao tamanho médio de cristalito. Apesar de haver uma modulação da largura dos picos devido a efeitos de tensão na rede cristalina, este efeito foi desconsiderado na presente análise. Desta forma, nas equações 3.28, 3.29 e 3.30 estão descritas as funções gaussianas e lorentzianas para os dois comprimentos de onda dos raios X, levando em consideração que a intensidade da linha de emissão  $K\alpha_2$  é metade da observada para  $K\alpha_1$ . Já nas equações 3.31 e 3.32 estão às relações do máximo do pico com o parâmetro de rede ( $a$ ) e do alargamento devido ao tamanho médio de cristalito ( $d_c$ ), respectivamente.

$$FG_i = FG_i^a + FG_i^b \quad FL_i = FL_i^a + FL_i^b \quad P_i = \sqrt{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2} \quad (3.28)$$

$$FG_i^a = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{A_i}{w_i^a} \text{Exp} \left[ \frac{-2(x - xc_i^a)^2}{w_i^{a2}} \right]; \quad FG_i^b = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{A_i}{w_i^b} \text{Exp} \left[ \frac{-2(x - xc_i^b)^2}{w_i^{b2}} \right] \quad (3.29)$$

$$FL_i^a = \frac{2A_i}{\pi} \frac{w_i^a}{4(x - xc_i^a)^2 + w_i^{a2}}; \quad FL_i^b = \frac{A_i}{\pi} \frac{w_i^b}{4(x - xc_i^b)^2 + w_i^{b2}} \quad (3.30)$$

$$xc_i^a = 2\text{Arcsen} \left[ \frac{\lambda_a P_i}{2a} \right]; \quad xc_i^b = 2\text{Arcsen} \left[ \frac{\lambda_b P_i}{2a} \right] \quad (3.31)$$

$$w_i^a = \frac{K\lambda_a}{d_c \text{Cos} \left[ \frac{xc_i^a}{2} \right]}; \quad w_i^b = \frac{K\lambda_b}{d_c \text{Cos} \left[ \frac{xc_i^b}{2} \right]} \quad (3.32)$$

O parâmetro  $P_i$  depende da orientação cristalográfica observada, sendo que na região de 30 a 100° podem ser observadas as faces (111), (200), (220), (311) e (222) em ordem crescente de ângulo.  $A_i$  representa a área sobre o pico de difração,  $w_i^a$  e  $w_i^b$  são os parâmetros de largura a meia altura para cada comprimento de onda diferente e  $xc_i^a$  e  $xc_i^b$  são os ângulos dos centros dos picos, dados em radianos. Tendo-se todos os valores das constantes, a função total a ser ajustada com o experimento será então a soma das funções identificadas nas equações 3.29 e 3.30, sendo os parâmetros  $a$ ,  $d_c$  e  $A_i$  as variáveis de ajuste.

$$F_{total} = F_0 + \sum_{i=1}^N [(1-b)FG_i + bFL_i] \quad (3.33)$$

onde  $N$  corresponde ao número de picos a ser ajustado (5 neste caso), o parâmetro  $b$  o coeficiente da combinação linear das funções gaussianas e lorentzianas e  $F_0$  o *offset* da função. Portanto, deste modo o melhor ajuste obtido já fornece diretamente os parâmetros estruturais do material. Esta rotina foi implementada utilizando o software Mathematica®.

Com estes valores pode-se calcular a distância interatômica Pt-Pt denominada por “ $R_{Pt-Pt}$ ”, relacionada com o parâmetro de rede “ $a$ ” por relações geométricas simples (para a estrutura *cfc*  $R_{Pt-Pt} = a/\sqrt{2}$ ). Já para determinação da área específica e da densidade da liga de PtMo foram empregadas as seguintes equações [96]:

$$S = \frac{60000}{\rho_{PtM} d_p} \quad \rho_{PtM} = \frac{4 \sum \chi_i M M_i}{N_a a^3} \quad (3.34)$$

Por fim, em posse dos parâmetros de rede e tamanho de partícula,  $d_p$ , (ou cristalito,  $d_c$ ) é possível estimar a fração de átomos presentes na superfície da nanopartícula. Considerando uma nanopartícula com geometria esférica de diâmetro  $d_p$  e que apenas os átomos contidos em uma casca de espessura  $a/\sqrt{2}$  são os átomos superficiais, pode-se calcular o número de átomos total presentes na nanopartícula como dado abaixo:

$$V_{np}^{total} = \frac{\pi}{6}(d_p)^3 \quad V_{rc} = a^3 \quad n_{at}^{total} = 4 \frac{V_{np}^{total}}{V_{rc}} \quad (3.35)$$

onde  $V_{np}^{total}$  é o volume da nanopartícula,  $V_{rc}$  é o volume do retículo cristalino *cfc* e  $n_{at}^{total}$  é o número de átomos total presentes na nanopartícula, sendo o fator 4 devido ao fato de cada célula unitária *cfc* conter 4 átomos. Assim, para calcular o número de átomos presentes na superfície, pode-se considerar uma esfera de raio  $r_p - d_{at}$ , onde  $r_p$  é o raio da nanopartícula e  $d_{at}$  é o diâmetro de um átomo, que pode ser considerado como a distância de ligação M-M do retículo cristalino (para o caso da Pt,  $d_{at} = R_{PtPt}$ ), que representará o volume dos átomos no seio da partícula. Portanto, calculando o número de átomos internos de forma similar a mostrada na equação 3.35 e subtraindo o número de átomos internos do número de átomos total, obtemos, assim, o número de átomos presentes na superfície e por consequência a fração de átomos superficiais.

$$V_{np}^{int} = \frac{\pi}{6}(d_p - a\sqrt{2})^3 \quad n_{at}^{int} = 4 \frac{V_{np}^{int}}{V_{rc}} \quad n_{at}^{sup} = n_{at}^{total} - n_{at}^{int} \quad (3.36)$$

$$D_s = \frac{n_{at}^{sup}}{n_{at}^{total}} = \frac{V_{np}^{total} - V_{np}^{int}}{V_{np}^{total}} = \frac{d_p^3 - (d_p - a\sqrt{2})^3}{d_p^3} = 1 - (1 - \omega)^3 \quad (3.37)$$

$$D_s = 3\omega(1 - \omega) + \omega^3 \quad \omega = \frac{a\sqrt{2}}{d_p} \quad (3.38)$$

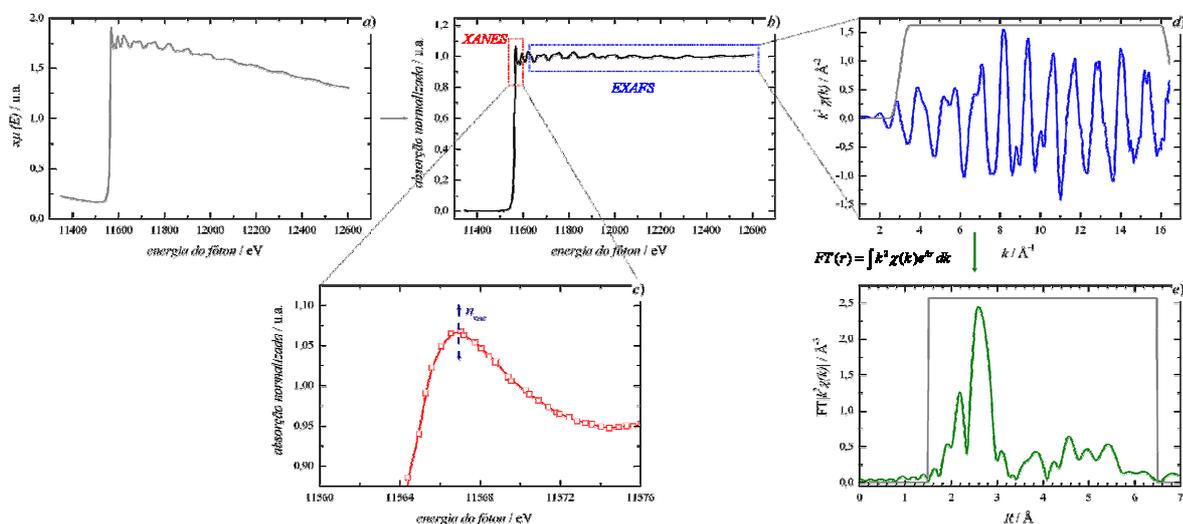
### 3.3 Análise dos Espectros de XAS na borda L<sub>III</sub> da Pt

A análise dos resultados de XAS obtidos experimentalmente envolve um método relativamente complexo de processamento dos dados, o qual foi feito utilizando o pacote de análise Ifeffit (freeware) por meio dos programas Athenas e Artemis, empregando procedimento já consolidado em diversos trabalhos prévios [32, 33, 55, 97-99]. Para facilitar

o entendimento das etapas do tratamento do espectro de absorção de raios X, foi construída a Figura 3.1, onde estão mostrados todos os gráficos relacionados a cada etapa do processo de normalização e obtenção das regiões *XANES* e *EXAFS*.

De modo geral, o espectro experimental (Fig. 3.1a) deve ser primeiramente corrigido pela absorção de fundo (resposta do detector, atenuação do sinal pela própria amostra), seguido pelo ajuste da curva utilizando uma equação linear na região anterior a borda (-200 a -70 eV). A linha de base gerada é então subtraída do espectro original, sendo que, em seguida, uma função polinomial é ajustada à parte do espectro acima da borda de absorção, servindo para realizar a normalização do espectro na faixa de 0 a 1 (eixo y) (Fig. 3.1b). A seguir, o espectro é calibrado quanto à posição da borda (eixo X), localizando-se o ponto de inflexão da borda de absorção usando a segunda derivada do espectro experimental de uma amostra de referência (folha de Pt metálica). Após o término da normalização, a variação da “linha-branca” (primeiro pico de absorção após a borda, Fig. 3.1c) pode ser comparada entre as diversas amostras, sendo esta essencialmente a análise da região *XANES* realizada neste trabalho. A correlação do valor da linha branca com a vacância eletrônica da banda 5d da Pt está descrita na seção 3.3.1. Já a análise da região *EXAFS* constitui da extração da função oscilante  $\chi(k)$  do espectro normalizado (Fig. 3.1d), sendo então efetuado um ajuste não-linear em espaço de coordenada radial, R (Fig. 3.1e), das funções que descrevem a oscilação devido ao retro-espalhamento dos átomos vizinhos ao átomo absorvedor central. Esta análise bem como uma descrição mais detalhada da função *EXAFS* é dada na seção 3.3.2.

Figura 3.1 – Processo de análise dos espectros de absorção de raios-X mostrado para a borda  $L_{III}$  da Pt. a) espectro de absorção como medido; b) espectro de absorção normalizado; c) ampliação da região da linha-branca que provém informação a respeito da ocupação eletrônica da banda 5d da Pt (região *XANES*); d) espectro de oscilações do sinal *EXAFS* em espaço de vetor de onda; e) transformada de Fourier do sinal *EXAFS* para separação da contribuição de cada caminho de espalhamento entre o átomo absorvedor e seus vizinhos.



### 3.3.1 Região XANES: Correlação entre Vacância Eletrônica e Intensidade da Linha-Branca

Como descrito anteriormente, neste estudo, a intensidade da “linha-branca” foi utilizada como um descritor direto da ocupação da banda 5d da Pt. De acordo com a descrição teórica dada por Stern e colaboradores [100, 101], a quantidade de radiação absorvida devido à transição  $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{5/2}$  característica da linha branca pode ser dada pela seguinte equação:

$$A \equiv \int \mu(E) dE = N_0 K \bar{F}_{fi} n_{vac} \quad (3.39)$$

onde  $N_0$  é a quantidade de átomos de Pt por unidade de volume,  $K$  é uma constante de proporcionalidade que depende apenas de constantes físicas,  $\bar{F}_{fi}$  representa a força média do momento de transição dipolar e  $n_{vac}$  é o número de “buracos” (vacância) na densidade eletrônica da banda 5d. Assim, se aproximarmos a região da “linha-branca” por uma função do tipo Gaussiana [100, 101] e considerarmos que tanto a largura de pico quanto a função de correção da linha de fundo é igual para as diferentes amostras, é possível utilizar a intensidade do máximo de absorção como uma medida proporcional a vacância eletrônica para cada material, como descrita a seguir:

$$f_{wl}(E) = I^{\max} \exp\left[-\frac{(E - E_{\max})^2}{\omega}\right]; \quad \int f_{wl}(E) dE = I^{\max} \sqrt{\pi\omega} = N_0 K \bar{F}_{fi} n_{vac} \quad (3.40)$$

$$I^{\max} = \nu n_{vac}; \quad \nu = \frac{K \bar{F}_{fi} N_0}{\sqrt{\pi\omega}} \quad (3.41)$$

onde  $\sqrt{\omega}$  é proporcional a largura da meia altura e  $I^{\max}$  é o valor de absorção no pico da “linha-branca” (por volta de 3 eV acima da borda de absorção). Tomando o material de Pt/C como referência e, para assim determinar a variação na vacância eletrônica causada pela presença de Ru ou Mo, a equação 3.41 foi rearranjada de forma a definir o parâmetro de vacância relativa, como descrito abaixo:

$$n_e^{rel-Pt} = \frac{\Delta n_{vac}^{PtM}}{n_{vac}^{Pt}} = \frac{I_{PtM}^{\max} - I_{Pt}^{\max}}{I_{Pt}^{\max}} = \frac{\Delta I_{PtM-Pt}^{\max}}{I_{Pt}^{\max}} \quad (3.42)$$

### 3.3.2 Região *EXAFS*: Análise da Estrutura Local por ajuste da Função *EXAFS* aos Resultados Experimentais

As informações obtidas pela análise da região *EXAFS* são relativas ao arranjo dos átomos em torno do átomo absorvedor a uma distância entre 5-10 Å. Apesar do procedimento de ajuste dos resultados experimentais ser relativamente mais complexo que o empregado na região *XANES*, seu tratamento teórico é mais direto, sendo amplamente empregado na literatura e também no IQSC-USP [32, 33, 55, 87, 88, 97-99].

A análise dos dados de *EXAFS* se inicia com a obtenção das oscilações de absorção após a borda do elemento de interesse, onde uma função do tipo sigmoidal é ajustada ao espectro inicial, de forma a remover a contribuição de absorção de um átomo isolado. Apesar de que o ideal seria a utilização do perfil de absorção em fase gasosa para aquele elemento, em materiais metálicos a realização de experimentos em fase vapor é impraticável. Sendo assim, o ajuste da função sigmóide fornece uma boa aproximação. É realizada então a subtração da curva experimental pela da função sigmóide, obtendo-se assim a função  $\chi(k)$  (Fig. 3.1d). Considerando que o padrão de oscilação *EXAFS* é devido à interferência da onda retro-espalhada pelos átomos vizinhos, é preferível observar a dependência destas oscilações com vetor de onda dos elétrons espalhados, dado pela seguinte expressão:

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{\hbar^2}} \quad (3.43)$$

onde  $m_e$  é a massa do elétron,  $E$  é a energia do fóton e  $E_0$  é a energia da borda de absorção. Assim, utilizando a transformada de Fourier da função  $\chi(k)$ , é possível obter a contribuição de cada caminho de espalhamento (ou de cada esfera de coordenação) em espaço de distância,  $R$ , sendo também possível avaliar o espectro da transformada de Fourier de  $\chi(k)$  modulada por diversas potências de  $k$ , aumentando a sensibilidade do sinal *EXAFS* para números de onda superiores.

Por fim, para o ajuste das oscilações *EXAFS* e assim obter os parâmetros estruturais da amostra, é necessário gerar os caminhos de espalhamento dos elétrons ejetados, simulando uma estrutura cristalina e calculando os potenciais de espalhamento para cada átomo vizinho em cada esfera de coordenação ao redor do átomo central. Na Figura 3.2 estão exemplificados

os caminhos de espalhamento mais significativos entre 2 e 3 átomos até a quinta esfera de coordenação.

Estas informações fornecem os parâmetros iniciais a serem empregados no ajuste da função  $\chi(k)$  definida abaixo:

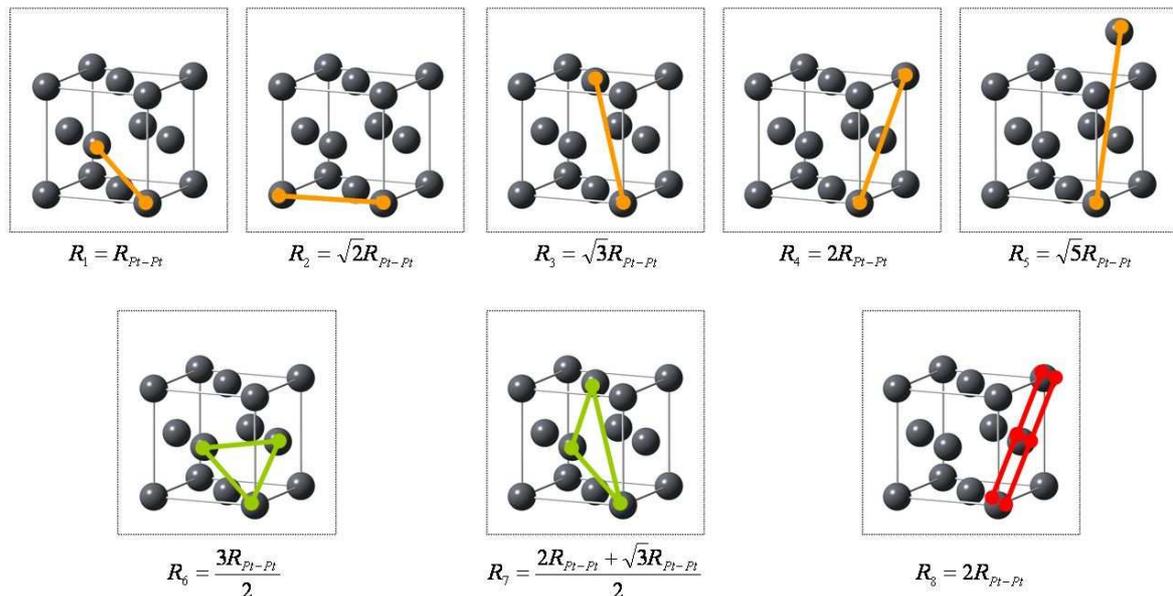
$$\chi(k) = \sum_j A_j(k) \text{sen}[2kR_j + \phi_j(k)] \quad (3.44)$$

onde  $j$  é a esfera de coordenação,  $R_j$  é a distância da esfera de coordenação ao átomo central,  $\phi_j$  é o deslocamento da fase da onda devida ao espalhamento.  $A_j$  é uma função amplitude dada por:

$$A_j(k) = \frac{N_j S_0^2}{k^2 R_j^2} F_j(k) \exp[-2R_j / \lambda(k) - 2k^2 \sigma_j^2] \quad (3.45)$$

onde  $F_j$ ,  $S_0^2$  e  $\lambda$  são termos relacionados com a amplitude do retro-espalhamento e o caminho livre do foto-elétron. Estes parâmetros podem ser obtidos pela simulação da estrutura cristalina e calculando os potenciais utilizando o código FEFF 6;  $N_j$  é o número de coordenação ou o número de átomos vizinhos ao átomo central e  $\sigma^2$  é o termo de desordem estática e térmica do material.

Figura 3.2 – Representação de uma célula unitária com estrutura cúbica de face centrada e os caminhos de espalhamento mais significativos entre 2 átomos (distâncias marcadas em laranja) e 3 átomos para configuração triangular (marcado em verde) e configuração linear (marcado em vermelho).



Como observado na Figura 3.2, os diversos caminhos de espalhamento possuem relações geométricas bem definidas de acordo com a estrutura cristalina considerada, sendo que estas relações foram empregadas no processo de ajuste dos parâmetros, de forma a reduzir o número de variáveis a serem minimizadas simultaneamente. Por fim, as funções são ajustadas por um método de mínimos quadrados não-linear, utilizando tanto a informação em espaço  $k$  quanto em espaço  $R$ , sendo a rotina de análise disponível no software Artemis (freeware).

### 3.4 Cálculos Mecânico-Quânticos Utilizando Teoria do Funcional da Densidade

De forma a analisar a sequência de reatividade observada para os diferentes álcoois sobre as superfícies (111), foram realizados cálculos quânticos para obter uma estimativa de algumas propriedades moleculares como, por exemplo, as energias dos orbitais de fronteira. Primeiro é necessário uma otimização da geometria molecular e, assim, minimizar a energia total dos álcoois em estudo. Após esta etapa de otimização molecular, também foram avaliados a interação de clusters com 4 átomos de Pt com alguns álcoois selecionados. Por fim, também foram realizados cálculos para determinar a energia de alguns ânions e cátions de forma a investigar o papel das propriedades moleculares destas espécies no processo de solvatação das mesmas e assim verificar seu papel posterior nos processos de adsorção superficial. Todos os cálculos foram utilizados o método DFT com o funcional híbrido B3LYP [102], sendo que para cada aplicação foi utilizada o conjunto de bases adequado. Os cálculos foram realizados com o auxílio do software Gaussian 09 [103].

#### 3.4.1 Cálculos da Energia dos Orbitais de Fronteira para Álcoois Simples

Para a obtenção dos parâmetros moleculares, como distância de ligação, ângulos interatômicos, energia total e a energia dos orbitais individuais, é necessário realizar um processo de otimização da geometria molecular, de forma a encontrar um mínimo de energia total da molécula. Para efetuar este tipo de procedimento é necessário definir o conjunto de bases dos orbitais atômicos, sendo que, para os estudos das moléculas de álcoois, foi empregado o conjunto de bases 6-31g+ (d,p) [104], que permite considerar efeitos de polarização dos orbitais provenientes dos níveis de simetria p e d na molécula. Os cálculos foram efetuados considerando a molécula presente no vácuo, bem como envolvida com um

contínuo de moléculas de água utilizando a metodologia do modelo de solvatação *PCM* (do inglês *Polarizable Continuum Model*) [105, 106].

Após a etapa de otimização molecular, foram avaliados os valores de energia dos orbitais frente à reatividade dos álcoois, observando-se a diferença de energia entre os orbitais de fronteira *HOMO* (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) e *LUMO* (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), que se mostrou mais promissora na análise dos resultados experimentais. Além disto, a correlação entre os níveis de energia dos orbitais *HOMO* e *LUMO* e a reatividade química pode ser encontrada na Teoria dos Orbitais de Fronteira [77-80], ou até mesmo dentro do conceito de Ácido-Base Duro-Mole, por meio do qual é possível encontrar uma relação entre esta diferença de energia e o parâmetro de dureza, que permite ditar as tendências de reatividade [107].

### 3.4.2 Cálculos da Energia de Adsorção dos Álcoois em Clusters de Pt<sub>4</sub>

A determinação experimental das energias de adsorção de moléculas orgânicas como os álcoois não é uma tarefa simples, de modo que estimativas deste valor de energia são importantes para obter as tendências de reatividade esperada. Desta forma foram realizados cálculos de energia de adsorção dos álcoois em um substrato de Pt. Apesar de ser desejável que tal cálculo seja realizado considerando uma superfície monocristalina, neste trabalho foi utilizado um cluster de 4 átomos de Pt dispostos em um tetraedro regular (distância Pt-Pt = 277 pm), servindo apenas de um estudo inicial para determinar a tendência de reatividade dos diferentes álcoois em estudo.

Para tanto, os cálculos foram realizados utilizando o conjunto de bases LanL2dz [104] tanto para o cluster de Pt quanto para os álcoois estudados. De forma a minimizar o custo computacional dos cálculos, a geometria do cluster metálico foi mantida fixa permitindo que apenas a molécula de álcool pudesse relaxar em torno do sítio de adsorção. Já a energia de adsorção do sistema foi calculada de acordo com a equação a seguir:

$$E_{ads}^{Pt_4-ROH} = E^{Pt_4+ROH} - E^{ROH} - E^{Pt_4} \quad (3.46)$$

onde o  $E^{Pt_4+ROH}$  denota a energia do total do sistema constituído pelo cluster de Pt mais a molécula de álcool,  $E^{Pt_4}$  e  $E^{ROH}$  denotam as respectivas energia total do cluster metálico e do

álcool isolados. Não foram considerados efeitos de solvatação para estes cálculos ou qualquer correção pela energia do ponto zero.

### 3.4.3 Cálculos da Energia de Solvatação de Ânions e Cátions

Por último também foram calculadas as energias de solvatação para alguns ânions e cátions simples, de forma a avaliar se existe alguma correlação entre a energia dos orbitais de fronteira e a energia de solvatação, parâmetro importante dentro de processos de adsorção específica, e para estimar as forças de interações não-covalentes. Os cálculos foram realizados de forma similar ao descrito para as moléculas de álcool, destacando-se que a energia de solvatação foi determinada pela diferença de energia entre a espécie solvatada por água (de acordo com o modelo *PCM*) e a espécie em vácuo. Com o mesmo cálculo, foi possível determinar a diferença de energia entre os orbitais de fronteira para cada espécie tanto em vácuo como solvatada.

$$E_{solv} = E^{solv} - E^{vacuum} \quad (3.47)$$

## CAPÍTULO IV – ELETROCATÁLISE DA OXIDAÇÃO DE HIDROGÊNIO NA PRESENÇA DE CO

*“Nenhum problema é pequeno ou trivial demais se  
realmente podemos fazer alguma coisa a respeito”*

*Richard P. Feynman*

### 4.1 Eletrocatalise da Reação de Oxidação de H<sub>2</sub> na presença de CO

As reações de oxidação e desprendimento de hidrogênio (ROH/REH) são reações fundamentais no campo da eletroquímica, tanto pela sua importância na definição de uma escala de potencial padrão, quanto nas aplicações práticas destes processos, seja na eletrólise de água para geração de hidrogênio (REH) ou durante a oxidação de hidrogênio molecular em células a combustível (ROH). Porém, é fácil observar que em um ciclo fechado de hidrogênio, tendo água como fonte de prótons, o consumo de energia para a produção de H<sub>2</sub> será superior ao ganho energético quando o hidrogênio for consumido. Mesmo se utilizarmos a energia radioativa do sol por meio de dispositivos termoelétricos ou fotovoltaicos para alimentar o ciclo do hidrogênio, aplicações portáteis como automóveis ainda necessitam de uma fonte de energia confiável e presente a qualquer momento do dia ou da noite, como os combustíveis que já empregamos em nosso cotidiano. Portanto, a produção de H<sub>2</sub> a partir de outras moléculas combustíveis é essencial para a promoção de uma maior utilização de hidrogênio, além de possibilitar o uso mais eficiente destas moléculas de partida. Contudo, mesmo que a transformação de hidrocarbonetos ou álcoois leves em hidrogênio possa permitir estes avanços, os processos de reforma a vapor atuais ainda produzem quantidades de CO

inaceitáveis para o bom desempenho das células a combustível, devido à sua forte adsorção nos sítios catalíticos de Pt [12].

Dentro deste contexto, diversos estudos já abordaram os problemas relacionados tanto ao processo de contaminação dos ânodos das células tipo PEM por CO [12], quanto às mudanças no catalisador e as diversas rotas de tolerância ao CO que estes materiais apresentam [14-28]. Tendo como base Pt, um catalisador por excelência da ROH, modificações com Ru ou Mo demonstram os melhores efeitos de tolerância ao CO, podendo assim, serem considerados materiais modelos para o estudo da ROH na presença de CO em conjunto com Pt pura. Neste sentido, o entendimento molecular dos processos eletrocatalíticos que ocorrem sobre estes catalisadores é essencial para a realização de um desenho racional do catalisador, de forma a mitigar o efeito do CO em diversas aplicações diferentes, seja em células operando em temperaturas moderadas (100 °C ou superior) ou em dispositivos que demandam baixa densidade de corrente.

Os processos típicos que são observados para os materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C podem ser separados em duas categorias: o efeito eletrônico que o segundo metal pode causar sobre a densidade eletrônica da Pt [23-25]; e a promoção da reação de oxidação do CO, seja promovida pela presença de espécies oxigenadas no segundo metal em potenciais inferiores ao observado para Pt pura [26-28, 34], ou por meio de uma reação do CO com água (reação de *Water-Gas Shift*, *WGS*) que pode ocorrer em condições de circuito aberto ou ativada com o aumento do potencial anódico [30, 45]. Mesmo já sendo bastante conhecida a presença destas rotas de tolerância descritas acima, um ponto importante ainda a ser abordado é o efeito da temperatura sobre cada um destes processos.

O trabalho de Lee *et al.* [95] oferece uma contribuição importante para o entendimento fenomenológico do efeito da temperatura sobre o desempenho dos ânodos de Pt/C, PtRu/C e PtSn/C. Contudo, as informações obtidas neste estudo dizem respeito aos processos anódicos como um todo, não havendo separação de cada reação de forma individual. Mais adiante, estudando materiais de PtRu/C, Lopes *et al.* [20] identificaram e separaram em qual região de potencial/densidade de corrente que as diversas rotas de tolerância estavam ocorrendo. Porém, neste trabalho não foi abordado o efeito da temperatura, que pode ser extremamente significativo, como apresentado recentemente na literatura [45]. Nepel *et al.* [45] demonstraram que o aumento de temperatura da célula para 105 °C, empregando PtMo/C no ânodo, promove um aumento de quase 10 vezes na concentração de CO tolerável quando comparado com os resultados típicos obtidos a 85 °C. Neste sentido, um estudo sistemático do efeito da temperatura é fundamental para aprofundar o conhecimento a respeito das diversas

reações eletrocatalíticas que ocorrem nos ânodos, destacando a possibilidade de identificar cada processo de tolerância e, assim, obter a informação de como a temperatura afeta cada reação de forma individual.

Sendo assim, este capítulo apresenta os resultados do estudo do efeito da temperatura sobre as reações que promovem a tolerância ao CO durante a oxidação de hidrogênio. Foram utilizados os três sistema-modelo, Pt/C, PtRu/C e PtMo/C, ressaltando que o material de PtMo/C foi sintetizado para este estudo. Este material foi caracterizado quanto à composição e natureza das espécies químicas utilizando as técnicas de *EDXS* e *XPS*, bem como determinado sua estrutura cristalina por *DRX* e distribuição de tamanho de partícula por *TEM*. Já para avaliar o efeito da temperatura, os experimentos foram desenhados de forma a observar variações tanto na estrutura atômica local e ocupação eletrônica da Pt utilizando a técnica de *XAS*, bem como observar o perfil de polarização anódica em conjunto com o monitoramento da produção de CO<sub>2</sub> durante a oxidação de CO nas diversas temperaturas. Estes resultados foram analisados de forma integrada, destacando-se que as informações estruturais, eletrônicas e de atividade catalítica foram obtidas de forma a fornecer um melhor entendimento da correlação estrutura-atividade para a ROH na presença de CO.

#### 4.2 Caracterização dos Materiais: Composição, Estrutura e Propriedades Eletrônicas

Considerando os três materiais modelos Pt/C, PtRu/C e PtMo/C empregados neste estudo, a determinação de sua composição química, estrutura cristalográfica e propriedades eletrônicas é fundamental para se correlacionar com a atividade catalítica observada nos experimentos eletroquímicos. Neste sentido, foram utilizadas diversas técnicas experimentais que possibilitaram obter estas informações químico-estruturais, sendo os resultados obtidos descritos a seguir.

Primeiro serão apresentados os resultados de *TEM* para o material de PtMo/C em específico, já que este foi sintetizado em nosso laboratório (IQSC-USP). Em seguida serão abordados os resultados da determinação da composição química dos materiais em estudo, sendo que para o material de PtMo/C a análise dos resultados possibilitou entender a aparente instabilidade química deste material frente aos demais catalisadores. Por último, serão discutidos os resultados de *DRX* e *XAS* na determinação da estrutura cristalina dos materiais e na observação de variações na vacância eletrônica da banda 5d da Pt, enfatizando que a técnica de *XAS in situ* forneceu estas informações durante a operação da célula em diversas condições de temperatura e atmosfera de gás.

#### 4.2.1 Composição dos Materiais de PtMo/C e a Origem da Instabilidade Química das Espécies de Mo

Os eletrocatalisadores de PtMo/C apresentam os melhores resultados para tolerância ao CO em temperaturas elevadas, reduzindo em cerca de 100 mV ou mais, as perdas por sobrepotencial quando o CO está presente no fluxo de combustível do ânodo [16, 35, 44]. Apesar de ter uma atividade catalítica superior, sua utilização prática esbarra no fato de sua baixa estabilidade química quando em operação. Recentemente o estudo de Nepel *et al.* [45] mostrou que apesar da atividade do ânodo de PtMo/C permanecer praticamente inalterada após alguns dias de uso, a performance da célula como um todo foi inferior devido ao cruzamento das espécies de Mo para o cátodo, que afeta de forma negativa a cinética da reação de redução de oxigênio (RRO). Este resultado indica que as espécies de Mo, inicialmente ancoradas no suporte de carbono, de alguma forma se tornam solúveis durante condições de operação da célula, sendo que compreender a natureza deste processo é importante para se poder promover a estabilidade destes materiais. Para tanto, foi sintetizado o material de PtMo/C utilizando o método do ácido fórmico que reconhecidamente produz materiais altamente dispersos e partículas da ordem de poucos nanômetros [16, 44, 55, 84]. De forma a determinar estas propriedades este material foi investigado utilizando a técnica de TEM, sendo mostrada na Figura 4.1 uma imagem típica do catalisador obtido. É possível observar de fato o alto grau de dispersão das nanopartículas sobre o suporte de carbono, destacando que nas diversas regiões da amostra analisada, a distribuição se manteve altamente homogênea. A partir destas imagens também foi possível medir o tamanho de cada partícula, sendo que pelo histograma correspondente é possível estimar o valor médio das partículas em 2,2 nm, com uma largura de meia altura próxima a 1 nm. Este resultado indica que a variação em torno do valor médio dos tamanhos das diversas partículas é pequeno, fato que é característico deste método de síntese empregado além de estar de acordo com os valores apresentados na literatura [16, 20, 44, 45]. Mais ainda, quando comparado aos valores da literatura para os materiais de Pt/C e PtRu/C comerciais (Etek) [108, 109], observa-se que o tamanho de partícula dos diversos materiais estão próximos entre si, 2,8 nm para Pt/C e 2,5 nm para PtRu/C, minimizando qualquer diferenciação significativa como decorrente de variação na área ativa de cada catalisador. Por fim, é importante comentar que as imagens obtidas por contraste de difração mostraram que as partículas são essencialmente cristalinas.

Em seguida, tão importante quanto saber a distribuição das nanopartículas formadas é determinar a natureza química das mesmas, onde tanto a presença dos átomos em estado metálico ou na forma de óxidos pode acarretar em variação das propriedades catalíticas. A análise de *EDXS* realizada para o material de PtMo/C indica um valor da quantidade Metal/C próxima ao nominal de 20% em peso. Já a proporção atômica de Pt:Mo encontrada ficou em torno de 60:40. Na Figura 4.2 mostra-se os resultados dos experimentos de *XPS* para os materiais de Pt/C e PtRu/C Etek, bem como a deconvolução dos picos de emissão foto-eletrônica. Para a análise dos átomos de Pt foi investigada a região dos níveis 4f da Pt, por possuírem um melhor sinal frente aos outros níveis internos. Já para os átomos de Ru foi decidido estudar a região dos níveis referentes ao estado  $3p_{3/2}$  do Ru, devido ao fato do sinal mais intenso de emissão foto-eletrônica estar sobreposto ao sinal do C de suporte. Apesar da relação sinal-ruído ser pior nesta região, o processo de deconvolução é mais direto já que o sinal é exclusivo das espécies de Ru presentes no material.

Figura 4.1 – Imagem das nanopartículas do material de PtMo/C obtidas por TEM, sendo observado um alto grau de dispersão das partículas sobre o suporte de carbono. No gráfico *inset* é mostrado o histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas com valor médio de 2,2 nm.

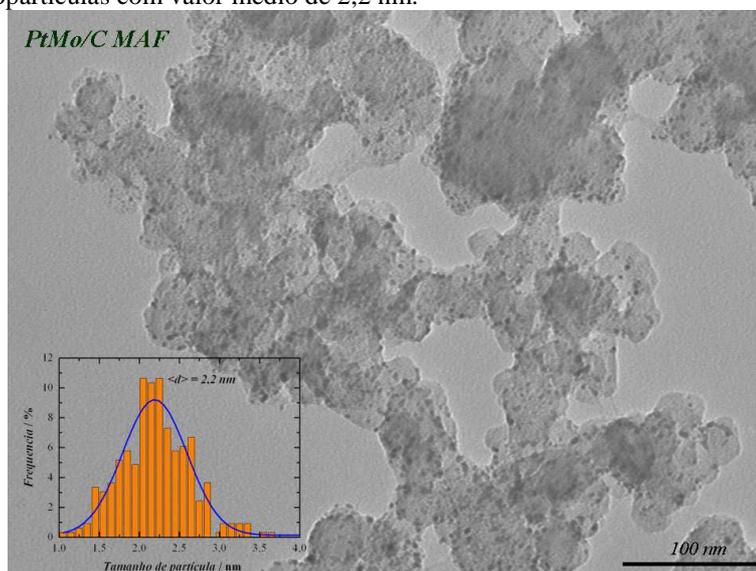
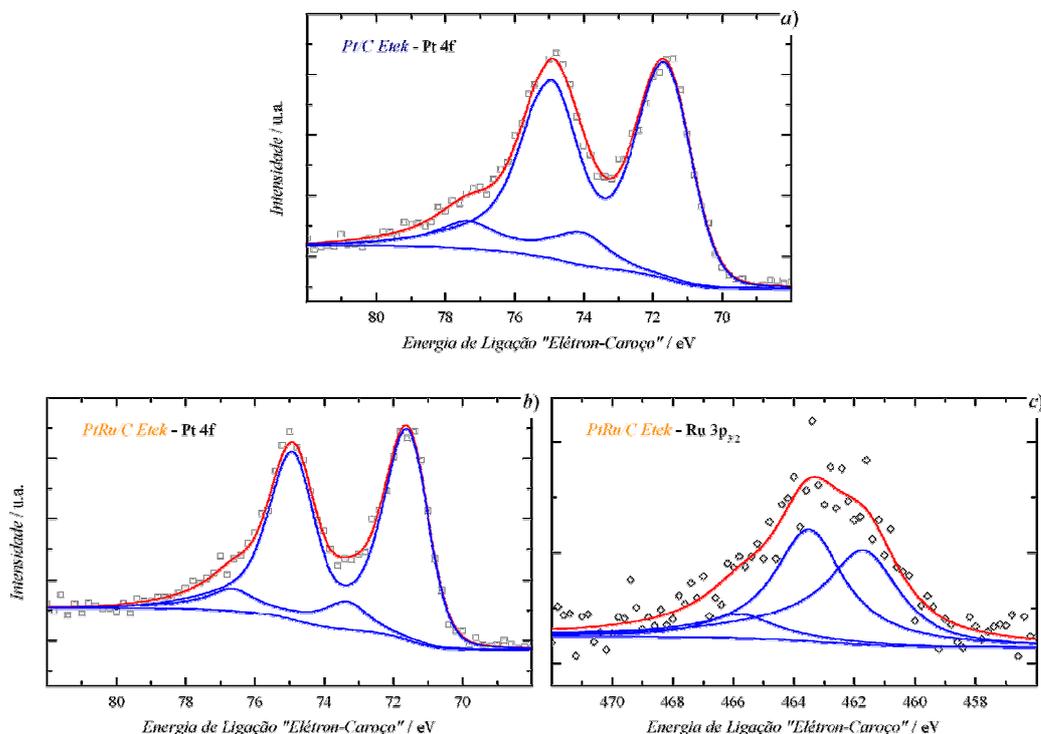


Figura 4.2 – Perfil de emissão foto-eletrônica dos materiais de Pt/C e PtRu/C Etek nas regiões de Pt 4f (a) e (b), e Ru 3p (c). As curvas em azul são os picos ajustados relativos às espécies presentes na amostra, indicando a presença de ambos os metais em estado metálico (zero) além da presença de óxi/hidróxidos de Pt(II) e Ru (IV).



Em ambos os materiais, nota-se na região de Pt (Fig. 4.2 a e b) a presença de duas espécies com estados de oxidação distintos, uma centrada em 71,6 eV e a outra em torno de 73,1 eV. Comparando com espectros obtidos em amostras padrão de Pt tanto na forma metálica (71,4 eV Pt<sup>0</sup>) ou oxidada (72,9 eV Pt<sup>II</sup> e 74,6 eV Pt<sup>IV</sup>) é possível identificar os átomos de Pt em maior extensão em estado metálico (85% para Pt/C e 87% para PtRu/C) e também como oxi/hidróxidos de Pt<sup>II</sup> (15% para Pt/C e 13% para PtRu/C). Apesar dos valores de energia do centro do pico estarem ligeiramente deslocados frente aos observados para os materiais padrão, este efeito pode ser atribuído a dimensão nanométrica dos catalisadores como comentado na literatura [96]. Porém, quando se observa a região de Ru é possível identificar a presença de três espécies distintas, centradas em 461,7 eV, outra em 463,5 eV e a última em 465,8 eV. Comparando com amostras padrão pode-se atribuir o primeiro pico em menor energia de ligação a espécies de Ru metálico (46%), o segundo como sendo espécies de Ru<sup>IV</sup> na forma de RuO<sub>2</sub> (44%) e o último como sendo óxi/hidróxidos de Ru em estado de oxidação superior [96] (10%).

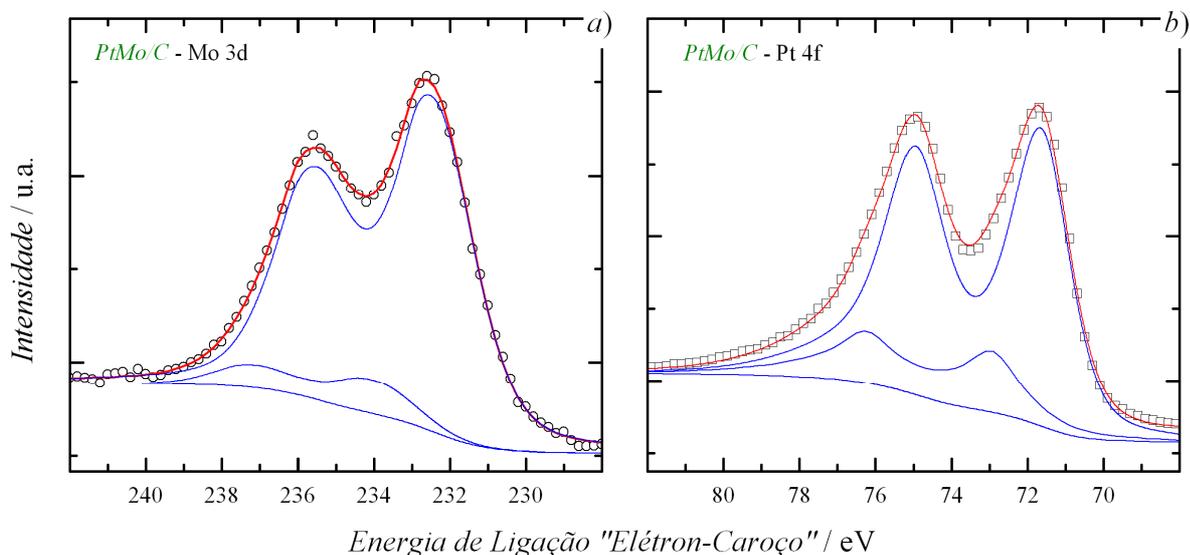
Contrastando o resultado de nossa análise com a literatura, para estes mesmos materiais, é possível observar algumas diferenças na quantidade relativa de espécies de Ru ou até mesmo a presença de uma terceira espécie de Pt. Observando o perfil das funções

ajustadas no trabalho de Pires *et al.* [96] nota-se que não foi considerada a assimetria no processo de emissão foto-eletrônica característica em materiais metálicos como Pt e Ru. Este efeito de prolongamento do sinal de emissão fotoelétrica em energias de ligação superior é decorrente da presença de níveis desocupados em torno do nível de Fermi em condutores elétricos [110]. Assim, a consideração correta desta assimetria durante o processo de deconvolução do espectro experimental é essencial para evitar uma determinação da composição relativa de cada espécie incorretamente ou até mesmo atribuir à presença de determinada espécie equivocadamente. Apenas para comparação, os dados apresentados na Figura 4.2 foram reanalisados desconsiderando a assimetria de cada componente individual no ajuste do espectro experimental, sendo obtido resultados similares ao de Pires *et al.* [96]. Portanto, como os resultados mostrados na Figura 4.2 levam em consideração este efeito de assimetria esperado teoricamente [110], isso fornece uma validação à análise dos dados de XPS.

Passando a análise do material de PtMo/C, os espectros de emissão foto-eletrônica nas regiões de Pt e Mo estão mostrados na Figura 4.3. Pode-se observar a presença de apenas duas espécies de Pt, sendo estas a Pt metálica (81%) e óxi/hidróxidos de Pt(II) (19%). Este resultado confirma a redução do precursor de Pt durante o processo de síntese, além de indicar uma quantidade relativa de Pt metálica muito próxima aos materiais de Pt/C e PtRu/C.

Por outro lado, observando-se os resultados para a região de Mo 3d nota-se a presença de apenas duas espécies centradas em 232,4 e 234 eV, atribuídas a espécies de Mo<sup>VI</sup> como o MoO<sub>3</sub> (8%) e o sal precursor de Mo, molibdato de amônio (92%). Estes resultados indicam que o método de redução por ácido fórmico é totalmente ineficaz para a redução do Mo em sua forma metálica ou mesmo para desfazer os clusters de molibdato já que este se apresenta como a espécie majoritária do total de Mo presente no catalisador. Como sugerido na literatura, a presença de uma atmosfera redutora de hidrogênio durante o processo de síntese poderia acarretar em uma redução mais efetiva do sal precursor de molibdênio [111]. Porém este fato não é confirmado pelos resultados mostrados na Figura 4.3. Em um estudo exploratório, foram variadas as condições de pH durante a síntese (pH entre 2 e 13), destacando que, apesar de notar uma diferença significativa na quantidade de material final depositado sobre o suporte de carbono (verificado por EDXS), a natureza química das espécies verificadas por XPS foram as mesmas, ou seja, sem a presença de espécies com estado de oxidação diferente de Mo<sup>VI</sup>, observando-se apenas uma pequena variação na razão molibdato/MoO<sub>3</sub>. Desta forma, mesmo que a presença de H<sub>2</sub> não auxilie na redução do sal de Mo, certamente não acarreta em uma mudança significativa nas propriedades deste material.

Figura 4.3 – Perfil de emissão foto-eletrônica do material de PtMo/C nas regiões de Mo 3d (a) e Pt 4f (b). As curvas em azul são os picos ajustados relativos às espécies presentes na amostra, indicando a presença de Pt tanto em estado metálico (zero) como em óxi/hidróxidos de Pt(II) além da presença de óxido de Mo(VI).



Ao utilizarmos o diagrama de Pourbaix [112] para Mo em solução aquosa, fica claro do porque apenas a presença de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  é observada, já que este é o estado de oxidação mais estável em pH ácido e atmosfera ambiente. Mesmo em atmosfera redutora, como a empregada neste estudo, também se confirma a alta estabilidade destas espécies. Desta forma, é de se esperar em certa extensão a solubilidade das espécies de Mo, em particular dos molibdatos, uma vez que ocorre apenas sua deposição sobre o suporte de carbono durante o processo de síntese. Portanto, considerando os resultados de XPS e a solubilidade destas espécies de molibdênio em solução aquosa, é possível propor que o processo de deposição destes óxidos se dê por algum tipo de adsorção sobre o suporte de carbono. Isto vai de encontro com os achados de Santiago *et al.* [16], que observaram que a tentativa de produzir um material com fração atômica de Mo de 40% resultou em um material com apenas 28% de Mo real. Variando a concentração inicial do sal precursor de molibdato de amônio durante a síntese de materiais de Mo/C, foi observada a saturação da quantidade de Mo sobre carbono em torno de 11% em peso, fato que suporta a hipótese do processo de adsorção ser fraco. Neste sentido, mesmo que a espécies de molibdênio presentes na superfície do carbono de suporte sejam óxidos de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ , a estabilidade destas espécies poderia ser influenciada pela sua força de adsorção sobre o suporte catalítico.

Por fim, como os resultados apresentados aqui indicam que este processo de adsorção é fraco, a combinação da alta solubilidade em solução aquosa com uma fraca interação entre o molibdato e a superfície do suporte favorece um equilíbrio deslocado para a formação de

molibdatos livres em solução. Portanto, a alta mobilidade do Mo dentro das células a combustível pode ser atribuída à fraca interação molibdato-carbono. Levando em consideração que estudos na literatura sugerem que a efetividade na tolerância ao CO para os materiais de PtMo/C, se dá justamente pela variedade de estados de oxidação do Mo quando polarizado [113, 114], uma alternativa para aumentar a estabilidade destes óxidos sobre o suporte de carbono seria promover a formação de ligações químicas covalentes, mantendo ainda os átomos de Mo altamente oxidados. Isto faria com que as propriedades catalíticas sejam preservadas ao passo que o equilíbrio químico entre molibdatos solúveis e ligados ao carbono seja deslocado para a formação das espécies fortemente adsorvidas. Em resumo, os resultados de caracterização química indicam claramente a origem da baixa estabilidade das espécies de molibdênio no catalisador de PtMo/C, possibilitando ainda uma estratégia de estudo visando o aumento nesta estabilidade, ainda que não seja o foco deste estudo.

#### 4.2.2 Determinação da Estrutura Cristalina dos Eletrocatalisadores

O arranjo dos átomos em um material tem um papel fundamental na definição de suas propriedades, ainda mais quando esta é a atividade catalítica frente a uma determinada reação eletroquímica. Esta importância vem do fato das propriedades moleculares de uma dada espécie depender não apenas da natureza química dos átomos que a compõe (efeito de potencial eletrostático do núcleo), mas também do arranjo destes diversos potenciais no espaço (efeito de sobreposição dos orbitais), seja este arranjo espacial ordenado como em um cristal, ou aleatória como em um material amorfo. Portanto, como já foi discutida a caracterização química dos eletrocatalisadores, serão agora apresentados os estudos da determinação da estrutura destes materiais. Primeiramente, serão apresentados os resultados da técnica de difração de raios X, que fornece dados estruturais de longo-alcance. Em seguida serão abordados os resultados dos experimentos de absorção de raios X *in situ*, destacando-se que a informação obtida por esta técnica é relativa à estrutura e ao ambiente químico local dos átomos investigados.

Na Figura 4.4 mostra-se os perfis de difração de raios X para os materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C, observando-se um perfil muito similar para todos os três materiais em estudo. Como é amplamente conhecido que a Pt possui um arranjo atômico ordenado em uma estrutura cúbica, com átomos de Pt posicionados nos vértices e no centro de cada face (estrutura cúbica de face centrada, *fcc*), é possível atribuir a mesma estrutura cristalina para todos os três materiais. Considerando que o número de picos observados no difratograma é

intrinsecamente relacionado com a estrutura cristalina, para a estrutura *fcc* apenas as orientações cristalográficas com índice de Miller todos pares ou todos ímpares serão permitidas. Desta forma, na faixa de ângulos aqui usada (20 a 100 graus em  $2\theta$ ), serão observadas as reflexões, em valores crescentes de ângulos, das orientações (111), (200), (220), (311) e (222), dadas nesta ordem. Como para os materiais de PtRu e PtMo não é observada a presença de outros picos de difração além daqueles associados à estrutura *fcc*, é possível concluir que a presença deste metais não altera a estrutura cristalina da Pt. Contudo, não é possível excluir que estes átomos estejam inseridos dentro do retículo cristalino, o que afetaria apenas a posição dos picos observados na Figura 4.4. Mais ainda, por estes catalisadores serem constituídos de nanopartículas, como observado pelos resultados de *TEM* (Fig. 4.1), o perfil de difração apresentará um alargamento relativo ao tamanho dos cristalitos presentes na amostra. Deste modo, para determinar o parâmetro de rede da estrutura cristalina da Pt e assim identificar a possível inserção do segundo metal foi realizada uma rotina de análise que considera um ajuste simultâneo de todos os picos de difração observados na Figura 4.4, sendo incluído também o efeito de alargamento. Esta rotina está descrita no Capítulo 3, sendo os resultados obtidos mostrados na Tabela 4.1.

Figura 4.4 – Perfil de difração de raios-X dos materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C mostrando os picos característicos da estrutura cúbica de face centrada, *fcc*. As linhas em azul são o ajuste da estrutura cristalina como descrito no capítulo 3.

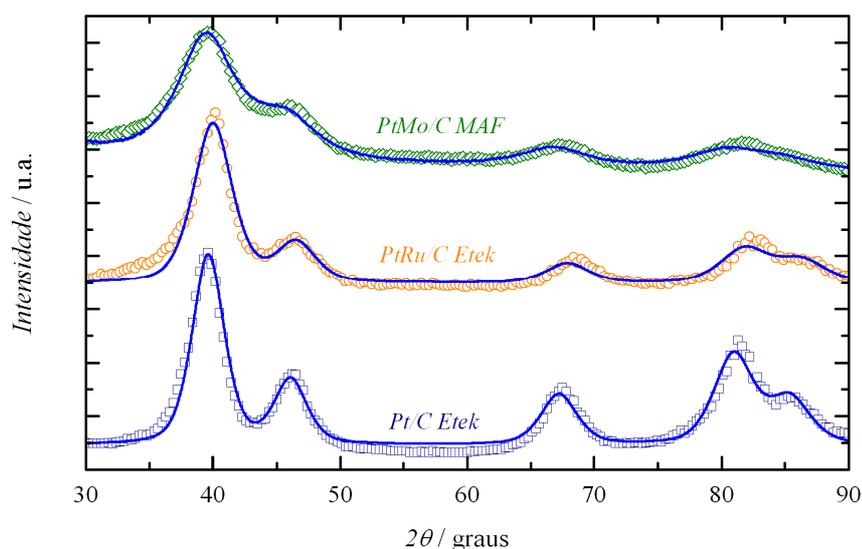


Tabela 4.1 – Parâmetros estruturais obtidos pela análise dos difratogramas de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C (Fig 4.4).

Material	$a / \text{Å}$	$d_c^* / \text{Å}$	$d_p^{**} / \text{Å}$	$R_{Pt-Pt} / \text{Å}$	$S / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$D_s / \text{u.a.}$
Pt/C	3,92	32	28	2,77	100	0,485
PtRu/C	3,90	26	25	2,75	145	0,527
PtMo/C	3,92	17	22	2,77	142	0,582

\* $d_c$  = tamanho de cristalito determinado por DRX; \*\* $d_p$  = tamanho de partícula determinado por TEM.

Pelos resultados apresentados na Tabela 4.1, é possível identificar uma diminuição no tamanho do retículo cristalino do material de PtRu/C frente aos outros materiais de Pt/C e PtMo/C. Este encurtamento no parâmetro de rede pode ser atribuído ao efeito de inserção do Ru na estrutura *fcc* da Pt, já que seu raio atômico é inferior ( $R_{RuRu} = 2,70 \text{ Å}$  e  $R_{PtPt} = 2,77 \text{ Å}$ ). Este efeito também pode ser observado pela diminuição da distância de ligação Pt-Pt, lembrando que este valor reflete uma média das distâncias interatômicas e que no caso de materiais binários como PtRu será uma média das distâncias Pt-Pt, Pt-Ru e Ru-Ru, por exemplo. Já os valores de tamanho médio de cristalito para os diversos materiais estão próximos entre si, em acordo com o valor de tamanho médio de partícula como determinado por TEM (Fig 4.1 e os trabalhos da literatura [108, 109]), indicando aproximadamente um único cristalito por partícula. Uma vez que uma nanopartícula pode conter mais do que um único cristalito (unidade cristalina mínima), estes resultados indicam a ausência de fases amorfas nos materiais estudados, além de corroborar com os resultados de TEM quando as imagens foram obtidas por contraste de difração.

Outro ponto a ser discutido é a variação da área específica para os diversos materiais em estudo, observando-se que há um aumento para o material de PtMo/C frente ao de Pt, justamente devido à diferença no tamanho das nanopartículas entre cada material. De modo similar, é observado um aumento na fração de átomos superficiais, que também depende inversamente com o tamanho das nanopartículas. Apesar da fração atômica superficial não estar diretamente relacionada à variação na atividade catalítica como, por exemplo, a área específica, a constatação de que nos três materiais aproximadamente 50% dos átomos estão na superfície é fundamental para os estudos de XAS *in situ*, uma vez que esta técnica atravessa as nanopartículas, sondando todos os átomos presentes. Logo, quanto mais átomos presentes na superfície maior será a sensibilidade às variações que ocorrem na superfície destes eletrocatalisadores. Sendo assim, os resultados obtidos por difração de raios-X indicam claramente a natureza cristalina dos materiais em estudo, destacando-se que apenas para o material de PtRu foi observada a inserção de átomos de Ru no retículo cristalino da Pt,

notando-se também uma boa correlação entre os valores médios de tamanho de cristalito e tamanho de partícula.

#### 4.2.3 Determinação da Estrutura Local e das Propriedades Eletrônicas da Pt em Condições Reais de Operação de uma PEMFC

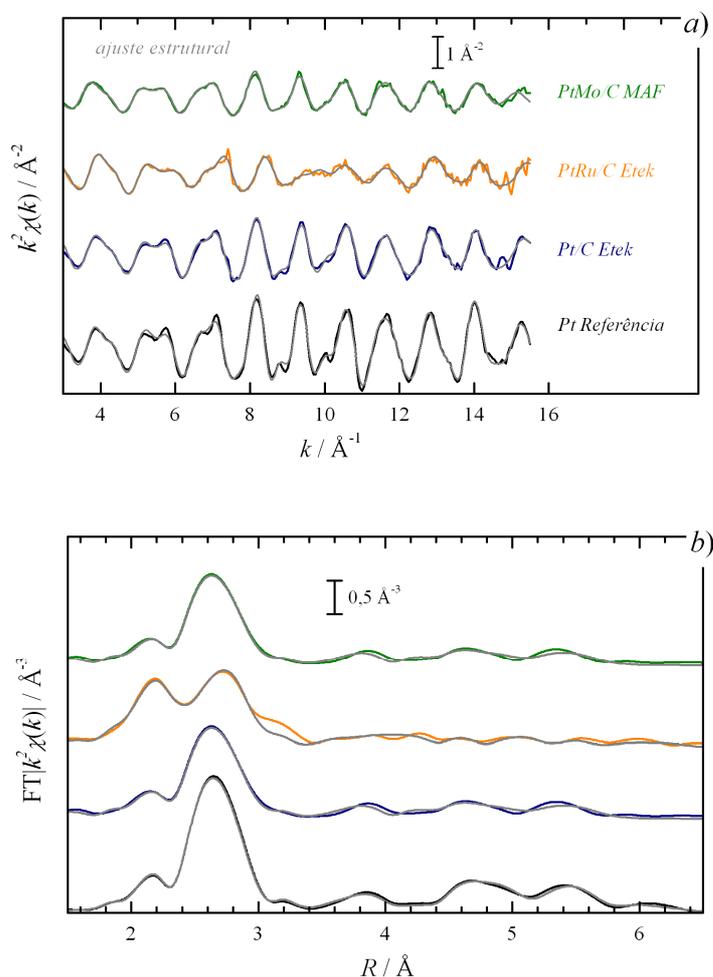
Conforme mencionado anteriormente a técnica de *XAS* permite obter informação a respeito do nível de ocupação dos estados de valência dos eletrocatalisadores em estudo. Assim, estudar a variação do nível de ocupação da banda 5d da Pt, seja pela inserção de um segundo metal em sua estrutura cristalina ou pela modificação do ambiente químico externo ao qual este material está submetido, é fundamental para a compreensão dos processos básicos que ocorrem na superfície do eletrodo. Além das informações a respeito da estrutura eletrônica, o espectro *XAS* também possibilita determinar o arranjo atômico local em torno do átomo central (em um raio não muito superior a 5 Å), independente do material ser cristalino ou amorfo. Neste sentido, além de oferecer informações adicionais àquelas obtidas por DRX, é possível realizar os experimentos de *XAS* em condições reais de operação da célula a combustível, como demonstrado na literatura [87, 88]. Apesar de estes estudos apresentarem resultados em temperaturas usuais de operação de uma PEM (ca. 80 °C), pouco é abordado a respeito do efeito da temperatura em si, permanecendo em aberta esta questão. Desta maneira, foram realizados experimentos de *XAS* para os materiais padrão de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C em diversas temperaturas e composições atmosféricas sobre o eletrodo, destacando o desenvolvimento de nossa própria célula a combustível espectro-eletróquímica, que permitisse a obtenção dos espectros de *XAS* no mesmo ambiente que uma célula PEM operacional. Os resultados obtidos serão apresentados a seguir, iniciando pelos resultados de *EXAFS* e em seguida as variações da vacância eletrônica da Pt obtida pela análise da região *XANES*.

Levando em consideração que as oscilações *EXAFS* são geradas como consequência direta do espalhamento múltiplo dos elétrons excitados pela absorção de um fóton, a informação contida nesta porção do espectro de *XAS* reflete justamente o ordenamento espacial dos átomos vizinhos em torno do átomo absorvedor. Por este motivo é possível determinar distâncias atômicas mesmo em materiais amorfos. Todavia, para materiais cristalinos, onde é possível determinar uma célula unitária bem ordenada, o espectro de *EXAFS* refletirá as informações de distância e ângulos das ligações de modo similar ao obtido por DRX, acrescentando ainda informações relativas ao número de vizinhos e a natureza

química dos mesmos. Sendo assim, de forma a interpretar os resultados de *EXAFS* é necessária a construção de um modelo espacial de como os átomos estão arrançados em torno de um átomo central. Para simplificar esta tarefa, diversos trabalhos na literatura consideram apenas a primeira esfera de coordenação, ou seja, apenas o caminho de espalhamento entre o átomo absorvedor e o vizinho mais próximo com a menor distância de ligação [32, 33, 55, 87, 97]. Este método de análise é uma simplificação considerável de como os átomos estão arrançados, mas que por um lado minimiza o número de parâmetros a serem ajustados durante o processo de análise. Por outro lado, DiCicco e colaboradores [88, 98, 99] fazem uso da estrutura cristalina de forma a ajustar várias esferas de coordenação ao mesmo tempo, mas mantendo as distâncias e ângulos interatômicos restritos pelas relações geométricas definidas pelo retículo cristalino. Desta forma, mesmo que vários parâmetros estejam sendo ajustados simultaneamente, devido às restrições geométricas, é possível obter resultados confiáveis que refletem a estrutura cristalina de forma mais fidedigna. Para este estudo foi decidido utilizar um método de análise similar, mas com uma dependência maior destas restrições geométricas.

Como observado pelos resultados mostrados na seção anterior, todos os materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C estudados possuem um ordenamento cristalino de proporções nanométricas. Desta forma é razoável considerar que a estrutura inicial a ser empregada na geração das ondas do espalhamento múltiplo reflita o ordenamento estrutural observado por DRX, seguindo então o retículo cristalino *cfc* da Pt. Mais ainda, levando em consideração o tamanho dos cristalitos (Tabela 4.1) e que a informação estrutural acessada pelo espalhamento múltiplo dos foto-elétrons é limitada pelo seu caminho-livre médio (em torno de 5 Å), é possível considerar que esferas de coordenação distantes do átomo central ainda retenham o arranjo cristalino de modo razoável. Portanto, lembrando que num cristal perfeito as distâncias interatômicas mantêm relações geométricas bem estabelecidas entre si, na rotina de ajuste utilizada neste estudo foram consideradas 5 esferas de coordenação dependentes apenas de uma única distância interatômica (ver seção 3.3.2 do Capítulo 3) para cada par de átomos (Pt-Pt, Pt-Ru ou Pt-Mo). Também foi levado em conta os caminhos de espalhamento devido a 3 átomos, sejam eles posicionados em linha ou em triângulos, retendo ainda, um único parâmetro de distância de ligação. Este processo reduz de forma significativa a quantidade de variáveis a serem ajustadas.

Figura 4.5 – Perfil típico das oscilações da região EXAFS (a) e a respectiva transformada de Fourier (b) em condições reais de operação de uma PEMFC para os materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C, além da folha de referência de Pt metálica pura. O potencial do eletrodo foi mantido constante em 0,050 V vs. EHR. As curvas em cinza são os resultados do ajuste estrutural considerando os diversos caminhos de espalhamento múltiplo até a quinta esfera de coordenação. Uma descrição mais detalhada do procedimento de análise pode ser encontrada no capítulo 3.



Outro ponto importante a ser discutido está relacionado ao número de coordenação para os diversos caminhos de espalhamento múltiplo, observando que em um cristal perfeito eles também obedecerão a valores pré-definidos pelo retículo cristalino. Sendo assim esta relação também foi utilizada durante o processo de ajuste experimental, onde apenas um único parâmetro de amplitude, envolvendo o mesmo par de átomos para todos os caminhos de espalhamento múltiplo, foi variado livremente. Essencialmente, considerando 7 caminhos distintos de espalhamento (5 pares atômicos mais 2 ternos atômicos triangulares) e utilizando ambas restrições descritas acima, é possível reduzir o número de parâmetros a serem ajustados de 22 (um único valor de  $E_0$  mais os 3 parâmetros  $N_i$ ,  $R_i$  e  $\sigma_i^2$  por caminho de espalhamento) para 10 (um único  $E_0$ ,  $R_i$  e  $N_i$  mais os parâmetros  $\sigma_i^2$  individuais). Assim,

devido aos resultados de DRX e TEM sugerirem um alto grau de cristalinidade das amostras, foram empregadas as aproximações discutidas acima, sendo os resultados mostrados a seguir. Por razões óbvias, este modelo será denominado como modelo do cristal perfeito. Na Figura 4.5 mostra-se os perfis experimentais e ajustados das oscilações EXAFS e sua respectiva transformada de Fourier para os eletrocatalisadores estudados, incluindo também o material referência de Pt metálica pura. Os resultados das análises nas diversas condições de temperatura para as duas atmosferas de H<sub>2</sub> e CO estão mostrados nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Como pode ser observado pela Figura 4.5, a utilização do modelo do cristal perfeito fornece resultados satisfatórios para os três materiais estudados e principalmente para a amostra referência de Pt, confirmando a validade das suposições consideradas. Mesmo que esta metodologia de análise possa parecer mais complexa do que ajustar apenas uma única esfera de coordenação, como empregado em vários trabalhos apresentados na literatura [32, 33, 55, 87, 97], a consideração de um cristal perfeito tem como vantagem obter informação de várias esferas de coordenação mantendo um número mínimo de parâmetros a serem ajustados, além de permitir uma avaliação a respeito da desordem química (grau de aleatoriedade da posição na rede cristalina ocupada pelo segundo metal, em um material binário), como abordado por Greco *et al.* [99] para catalisadores de PtCo/C. No entanto, não foi possível realizar os experimentos na borda de absorção do segundo metal (no caso dos materiais de PtRu e PtMo), observando que o efeito de desordem química é melhor observado sobre o sinal de EXAFS do metal em menor quantidade na liga [99]. Portanto, este parâmetro não poderá ser avaliado neste estudo. Porém, outro ponto relevante da presente análise se refere ao número de coordenação ajustado pelo modelo do cristal perfeito. Considerando que o número de vizinhos foi mantido fixo para os diferentes caminhos de espalhamento, o parâmetro obtido pelo modelo reflete a fração do número de vizinhos em relação a um cristal perfeito, ou seja, 12 átomos vizinhos para a primeira esfera de coordenação da estrutura *fcc*. Desta forma, este parâmetro, aqui denominado de degenerescência estrutural,  $\chi_N$ , pode ser diretamente relacionado ao tamanho das nanopartículas, como já discutido na literatura [32, 87, 98, 99].

Os dados mostrados nas Tabelas 4.2 e 4.3 indicam uma boa correlação entre os parâmetros estruturais obtidos pela análise de EXAFS com aqueles obtidos por DRX, confirmando a inserção de Ru na estrutura cristalina da Pt, caracterizado pelo encurtamento da distância de ligação Pt-Pt e presença da coordenação Pt-Ru, para todas as temperaturas e ambas atmosferas de H<sub>2</sub> e CO. Entretanto, apesar do material ter uma composição atômica 1:1 Pt:Ru (confirmada por EDXS), os resultados de EXAFS apontam uma menor quantidade de Ru inserido no retículo do que esperado. Este efeito já foi observado por Camara *et al.* [32],

onde é proposto que a liga PtRu ocorre apenas em uma faixa limitada de fração atômica, tendo como limite máximo de solubilidade do Ru igual a 66%. Pela análise de *EXAFS* é possível estimar uma fração em torno de 25% de Ru presente na forma de liga com Pt. Este valor está em ótimo acordo com o observado na literatura para o mesmo material [32, 96], notando-se que esta quantidade é inferior à proporção de Ru presente na forma metálica (determinado por *XPS*). Como sugerido na literatura, apenas Ru metálico seria passível de se inserir no retículo cristalino da Pt [96]. Desta forma, os resultados de *EXAFS* e *XPS* sugerem a presença de uma fase segregada de Ru composta por Ru metálico e também por seus óxidos.

Tabela 4.2 – Parâmetros obtidos pela análise de EXAFS utilizando o modelo do cristal perfeito para os materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C sob atmosfera de H<sub>2</sub> nas diversas temperaturas de estudo. O potencial foi mantido fixo em 0,05 V vs. EHR. O valor de  $S_0^2$  foi determinado pela análise da amostra referência de Pt, sendo mantido fixo em 0,8647 para os demais materiais. Os números em parênteses mostram os desvios padrão, tendo o seguinte significado,  $1,00 \pm 0,01 \equiv 1,00(1)$ . Estão mostrados apenas os parâmetros de desordem térmica para primeira esfera de coordenação.

Pt (referência, <i>ex situ</i> )					
$\chi_N$	1,00(4)				
$R_{Pt-Pt} / \text{Å}$	2,765(2)				
$\sigma_{Pt-Pt}^2 / \text{Å}^2$	0,0048(2)				
Pt/C Etek					
	303 K	313 K	328 K	343 K	353 K
$\chi_N^{Pt-Pt}$	0,84(3)	0,81(3)	0,79(4)	0,81(5)	0,86(6)
$R_{Pt-Pt} / \text{Å}$	2,757(2)	2,757(2)	2,758(2)	2,756(3)	2,754(3)
$\sigma_{Pt-Pt}^2 / \text{Å}^2$	0,0060(2)	0,0057(2)	0,0057(3)	0,0062(3)	0,0064(3)
PtRu/C Etek*					
	303 K	313 K	328 K	343 K	353 K
$\chi_N^{Pt-Pt}$	0,56(4)	0,55(6)	0,53(7)	0,53(5)	0,60(7)
$\chi_N^{Pt-Ru}$	0,20(3)	0,20(3)	0,17(3)	0,18(3)	0,20(3)
$R_{Pt-Pt} / \text{Å}$	2,734(4)	2,731(6)	2,730(7)	2,724(5)	2,720(7)
$R_{Pt-Ru} / \text{Å}$	2,703(7)	2,702(8)	2,703(9)	2,699(7)	2,688(9)
$\sigma_{Pt-Pt}^2 / \text{Å}^2$	0,0061(4)	0,0058(6)	0,0059(7)	0,0055(5)	0,0084(9)
$\sigma_{Pt-Ru}^2 / \text{Å}^2$	0,005(1)	0,004(1)	0,003(1)	0,0038(9)	0,006(1)
PtMo/C MAF					
	303 K	313 K	328 K	343 K	353 K
$\chi_N^{Pt-Pt}$	---	0,61(5)	0,63(4)	---	0,63(6)
$R_{Pt-Pt} / \text{Å}$	---	2,753(4)	2,758(3)	---	2,757(5)
$\sigma_{Pt-Pt}^2 / \text{Å}^2$	---	0,0063(4)	0,0063(3)	---	0,0066(6)

\*valores obtidos simulando um cristal ordenado de Pt<sub>3</sub>Ru<sub>1</sub>

Tabela 4.3 – Parâmetros obtidos pela análise de EXAFS utilizando o modelo do cristal perfeito para os materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C sob atmosfera de CO nas diversas temperaturas de estudo. O potencial foi mantido fixo em 0,05 V vs. EHR. O valor de  $S_0^2$  foi determinado pela análise da amostra referência de Pt, sendo mantido fixo em 0,8647 para os demais materiais. Os números em parênteses mostram os desvios padrão, tendo o seguinte significado,  $1,00 \pm 0,01 \equiv 1,00(1)$ . Estão mostrados apenas os parâmetros de desordem térmica para primeira esfera.

Pt/C Etek					
	303 K	313 K	328 K	343 K	353 K
$\chi_N^{Pt-Pt}$	0,82(3)	0,80(5)	0,77(5)	0,76(5)	0,83(4)
$R_{Pt-Pt} / \text{Å}$	2,760(2)	2,755(3)	2,752(3)	2,759(3)	2,764(3)
$\sigma_{Pt-Pt}^2 / \text{Å}^2$	0,0061(2)	0,0059(3)	0,0056(3)	0,0060(3)	0,0068(3)
PtRu/C Etek*					
	303 K	313 K	328 K	343 K	353 K
$\chi_N^{Pt-Pt}$	0,55(5)	0,56(5)	0,58(5)	0,59(5)	0,62(7)
$\chi_N^{Pt-Ru}$	0,23(3)	0,17(3)	0,19(3)	0,20(3)	0,15(3)
$R_{Pt-Pt} / \text{Å}$	2,740(6)	2,730(5)	2,729(5)	2,736(5)	2,733(5)
$R_{Pt-Ru} / \text{Å}$	2,711(8)	2,699(7)	2,699(7)	2,699(7)	2,684(7)
$\sigma_{Pt-Pt}^2 / \text{Å}^2$	0,0062(5)	0,0058(5)	0,0062(5)	0,0070(6)	0,0068(8)
$\sigma_{Pt-Ru}^2 / \text{Å}^2$	0,006(1)	0,0037(9)	0,004(1)	0,005(1)	0,003(1)
PtMo/C MAF					
	303 K	313 K	328 K	343 K	353 K
$\chi_N^{Pt-Pt}$	---	0,67(5)	0,61(4)	---	0,64(4)
$R_{Pt-Pt} / \text{Å}$	---	2,754(3)	2,756(3)	---	2,755(3)
$\sigma_{Pt-Pt}^2 / \text{Å}^2$	---	0,0065(4)	0,0060(3)	---	0,0065(4)

\*valores obtidos simulando um cristal ordenado de Pt<sub>3</sub>Ru<sub>1</sub>

Utilizando cálculos DFT, Christoffersen *et al.* [115] estimaram a tendência de segregação superficial para metais de transição, destacando que um efeito de segregação superficial do Ru é previsto apenas sob a presença de CO adsorvido. Este feito é atribuído a forte adsorção de CO sobre os sítios de Ru, capaz de superar a energia de segregação negativa do Ru inserido na Pt. Desta forma, mesmo que não haja uma tendência espontânea de segregação superficial do Ru, a presença de espécies que possuam alta energia de adsorção com Ru podem ativar este processo. Observando que os resultados de EXAFS indicam uma segregação de Ru independente da atmosfera sobre o catalisador, pode ser sugerido que este processo seja desencadeado pela presença de água, considerando que a energia de adsorção de H<sub>2</sub>O ou OH sobre Ru é superior que a calculada para os metais do grupo da platina [116]. Esta proposição vai de encontro com o estudo de Rose *et al.* [117], onde os autores observaram um

efeito de segregação superficial de Ru, ativado em regiões de potencial eletrodo suficientemente elevado para a promoção da presença de espécies OH adsorvidas (ca. 0,7 V vs. EHR). Contudo, apesar dos resultados apontarem claramente para a presença de uma fase segregada de Ru, sem a informação complementar do espalhamento observado quando este é o átomo absorvedor, não é possível determinar em qual forma este Ru segregado se apresenta, seja na forma de ilhas de Ru ou formando uma casca sobre um núcleo de PtRu.

Quando se analisa os resultados obtidos para o material de PtMo/C, é importante ressaltar que o cristal que melhor se ajustou aos dados experimentais foi um retículo cristalino constituído apenas de Pt. Este fato está em concordância com os resultados de DRX, já que não é observada nenhuma variação do parâmetro de rede da Pt causada pela presença de Mo no material. Outro dado que corrobora a informação obtida pelas duas técnicas é a proximidade dos valores de distância da ligação Pt-Pt para os materiais de Pt/C e PtMo/C, confirmando a ausência de alterações estruturais no cristal de Pt no material de PtMo/C. Lembrando que os dados de XPS demonstram a presença exclusiva de óxidos de Mo neste catalisador, e que um processo de adsorção fraca seria responsável pela deposição destes óxidos sobre o suporte de carbono, a ausência de uma coordenação Pt-Mo reforça esta proposta, ressaltando-se que a variação de temperatura ou atmosfera gasosa não promove nenhum tipo de reestruturação do cristal de Pt.

Sendo assim, como não foi observado nenhum efeito significativo da variação de temperatura sobre o arranjo cristalino local dos três eletrocatalisadores estudados, foi realizada uma média dos parâmetros obtidos sobre as diversas temperaturas. Estes valores estão apresentados na Tabela 4.4. Cabe ressaltar que, mesmo que fosse esperado um aumento nos valores de desordem térmica com o aumento de temperatura, devido às limitações impostas pelas propriedades térmicas da membrana de Nafion<sup>®</sup>, não foi possível empregar amplitude térmica superior a 50 °C. Apesar da faixa de temperatura avaliada ser relevante em processos cinéticos, é necessário atingir temperaturas muito mais elevadas para que o movimento dos átomos em sólidos seja significativo, considerando ainda que a temperatura mais alta empregada foi de apenas 80 °C. Portanto, dentro da faixa de trabalho empregada neste estudo não é possível observar a variação do parâmetro de desordem térmica com a temperatura. Porém, é importante comentar que os valores obtidos pelo ajuste do cristal perfeito estão dentro dos valores apresentados na literatura, seja utilizando uma modelagem para uma única esfera de coordenação [32, 33, 55, 87, 97, 117] ou de até cinco esferas [88, 98, 99].

Tabela 4.4 – Média dos parâmetros obtidos pela análise de *EXAFS* nas diversas temperaturas para os materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C sob atmosferas de H<sub>2</sub> e CO.

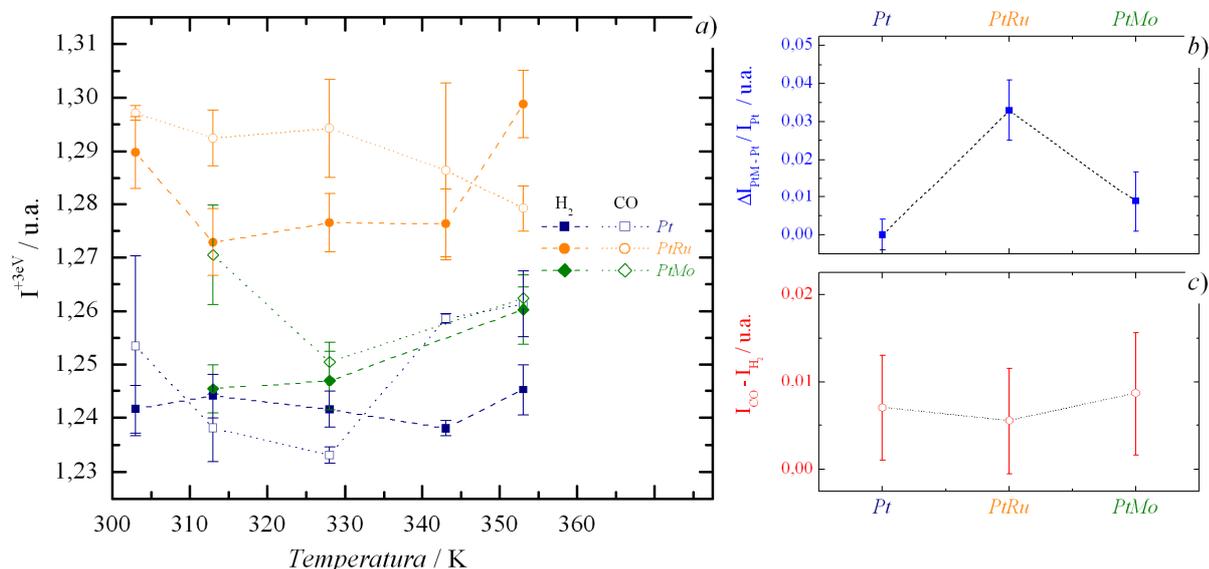
	$d_p / \text{Å}^*$		$\chi_N^{**}$	$R_{Pt-Pt} / \text{Å}$	$R_{Pt-M} / \text{Å}$	$\sigma_{Pt-Pt_r}^2 / \text{Å}^2$
Pt/C Etek	28	H <sub>2</sub>	0,82(4)	2,756(2)	-	0,0060(3)
		CO	0,80(5)	2,758(3)	-	0,0061(3)
PtRu/C Etek	25	H <sub>2</sub>	0,74(9)*	2,727(6)	2,699(8)	0,0063(6)
		CO	0,77(8)*	2,734(5)	2,698(7)	0,0064(6)
PtMo/C MAF	22	H <sub>2</sub>	0,62(5)	2,756(4)	-	0,0064(3)
		CO	0,64(4)	2,755(3)	-	0,0063(4)

\*determinado por *TEM* como mostrado na tabela 4.1; \*\*calculado por:  $\chi_N = \chi_N^{Pt-Pt} + \chi_N^{Pt-Ru}$

Ao observarmos a Tabela 4.4, é evidente uma variação significativa nos valores de degenerescência do cristal para os materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C. Comparando com os valores de tamanho de partícula (ou até mesmo da fração atômica superficial mostrados na Tabela 4.1) é possível identificar claramente uma correlação entre estes dois parâmetros, em que uma diminuição no tamanho de partícula leva a uma diminuição no valor de degenerescência do cristal. Este efeito pode ser explicado levando em consideração que átomos superficiais apresentam um número de vizinhos reduzido quando comparado aos átomos presente no seio do cristal. Desta forma, quanto menor o tamanho da nanopartícula, maior será sua fração atômica superficial que, por sua vez, acarretará em uma redução no número de vizinhos total, observada pela diminuição no valor de degenerescência do cristal.

Em resumo, os resultados obtidos pela análise da região *EXAFS* para os três catalisadores estudados forneceram informações importantes a respeito da estrutura cristalina dos materiais, ressaltando que o modelo do cristal perfeito forneceu ajustes altamente satisfatórios para as estruturas reais. Além de ter sido possível observar claramente a dependência do número de coordenação com o tamanho de partícula, pela a análise de *EXAFS* foram identificadas tanto a presença do efeito de segregação superficial do Ru, quanto a ausência de qualquer óxido de Mo na estrutura cristalina da Pt. Sendo assim, é importante analisar a região *XANES* do espectro de absorção de raios-X, já que as transições eletrônicas de elétrons internos aos estados de condução vazios podem fornecer informações relevantes sobre a estrutura eletrônica da Pt, especialmente o efeito de modificações estruturais como observado para o material de PtRu. Também é possível identificar se a presença de óxidos de molibdênio afeta de alguma forma os níveis de valência e condução da Pt.

Figura 4.6 – Valores de intensidade da linha-branca da região XANES para os materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C (a) nas diversas condições de temperatura para os eletrodos alimentados com H<sub>2</sub> ou CO. Em (b) está mostrada a variação da vacância eletrônica da banda 5d da Pt devido à presença do segundo metal em atmosfera de hidrogênio e 353 K. Já em (c) está mostrada a variação da intensidade da linha-branca devido à presença de CO frente ao H<sub>2</sub> para cada um dos materiais estudados.



Na Figura 4.6 mostra-se os resultados da variação da intensidade da “linha-branca” com o aumento da temperatura para os materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C em ambas atmosferas de H<sub>2</sub> e CO. As barras de erro refletem o desvio padrão da soma de vários espectros obtidos nas mesmas condições de temperatura, atmosfera e potencial do eletrodo. Como apresentado no Capítulo 3, o uso do valor da intensidade no máximo de absorção após a borda (máximo de intensidade da “linha-branca”) é uma medida diretamente proporcional à área sobre o pico de absorção, que reflete a densidade de estados desocupados acima do nível de Fermi (vacância eletrônica) [100, 101]. Apesar de ser descrito na literatura diversas metodologias para determinar quantitativamente a vacância eletrônica em metais que possuem “linha-branca” [101, 118], estes procedimentos dependem de diversas etapas de normalização e extrapolação de sinais inacessíveis experimentalmente, ou até mesmo da informação obtida em outras bordas de absorção. Desta forma, como o valor de vacância absoluta não é essencial e indispensável, uma vez que é necessário conhecer apenas variações relativas a um material de referência, neste estudo serão mostradas apenas as variações de vacância frente ao material de Pt/C. Nota-se na Figura 4.6, que, apesar dos valores de intensidade estarem em diferentes níveis dependendo do material e da atmosfera gasosa, não é possível identificar uma correlação direta entre variação de temperatura e vacância eletrônica. Desta forma, para compreender se este efeito seria esperado teoricamente, é necessário entender como a temperatura afeta a distribuição dos elétrons nas bandas de valência e condução.

Já é bem estabelecido que materiais metálicos apresentem uma sobreposição dos estados de valência e condução, permitindo que estados delocalizados estejam disponíveis em todo material. Entretanto, mesmo que estes elétrons estejam livres para se moverem por todo o material, eles ainda se encontram em estado ligado aos potenciais nucleares, fazendo com que sua distribuição energética seja bem definida, especialmente na região de interface entre as bandas de valência e condução. No zero absoluto, é possível definir um valor de energia limítrofe entre os estados totalmente preenchidos com elétrons e os estados desocupados. Este valor de energia é conhecido como energia de Fermi e o estado eletrônico limítrofe é denominado nível de Fermi [119]. Contudo, para temperaturas superiores a 0 K a probabilidade dos elétrons nos estados preenchidos irem para os estados desocupados não é mais nula, de forma que este efeito da temperatura pode ser descrito pela distribuição de Fermi-Dirac [119], visualizada a seguir:

$$f_{FD} = \frac{1}{1 + \text{Exp}\left[\frac{(E - E_F)}{k_B T}\right]} \quad (4.1)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzman e  $E_F$  é a energia de Fermi.

Assim, analisando a equação 4.1, seria esperado que um aumento na temperatura implicasse em uma modulação na ocupação dos estados em torno do nível de Fermi, retirando parcialmente densidade eletrônica dos níveis preenchidos e colocando-a nos níveis desocupados. Este fato não pode ser confirmado pelos resultados apresentados na Figura 4.6a. Entretanto, é importante lembrar que a técnica de XANES só permite avaliar a ocupação dos níveis desocupados por meio de um processo de foto-absorção dos elétrons dos níveis internos 2p para a banda 5d [100, 101]. Deste modo, como qualquer outro processo de absorção de um fóton, a promoção deste elétron interno só irá ocorrer se as regras de seleção dipolar forem respeitadas, ou seja, se o elétron excitado do nível  $2p_{3/2}$  encontrar estados desocupados no nível  $5d_{5/2}$  ( $\Delta J = \pm 1$ ). Mesmo que os níveis  $5d_{3/2}$  tenham uma participação 14 vezes inferior que os níveis  $5d_{5/2}$  nos estados finais da transição [100, 101], qualquer variação de ocupação eletrônica dada pela distribuição de Fermi-Dirac será confinada às variações dentro dos estados  $5d_{5/2}$ . Portanto, já que a transferência de densidade eletrônica causada pela temperatura está ocorrendo dentro do mesmo estado final, não será possível observar uma variação na vacância eletrônica de forma significativa medida por XAS. Sendo assim, este fato

explica o porquê não é possível observar variações significativas na vacância da banda 5d da Pt com o aumento de temperatura.

Contudo, não é possível descartar a observação de alguma alteração na vacância eletrônica decorrente da variação de temperatura em sistemas que apresentarem uma redução significativa na ocupação dos estados  $5d_{5/2}$ . O estudo realizado por Witkowska *et al.* [120] apresenta resultados que apontam nesta direção, uma vez que os autores observaram uma variação da intensidade da “linha-branca” com o aumento da temperatura, apenas quando o eletrodo estava polarizado em 1,0 V vs. EHR. Por outro lado, este efeito era insignificante quando o potencial foi reduzido para 0,8 V vs. EHR [120]. Levando em consideração o fato de que o aumento do potencial do eletrodo acarreta em uma diminuição na ocupação dos estados  $5d_{5/2}$  devida à presença de espécies oxigenadas [32, 87], se o nível de ocupação for pequeno o suficiente para que apenas os estados com simetria  $5d_{3/2}$  estejam ocupados, um aumento na temperatura seria suficiente para deslocar densidade eletrônica dos níveis  $5d_{3/2}$  para os níveis  $5d_{5/2}$ . Este efeito de deslocamento eletrônico induzido pela temperatura seria observado como uma diminuição na intensidade da “linha-branca” quando a temperatura fosse aumentada, e quando o eletrodo estivesse polarizado em potenciais elevados, exatamente como mostrado no trabalho de Witkowska *et al.* [120]. Desta forma, levando em conta nossas condições experimentais, é mais do que justificado o porquê não se observou nenhum efeito decorrente da variação de temperatura na vacância eletrônica da Pt.

A partir dos resultados de XANES é possível também avaliar se a presença de Ru e Mo alteram a estrutura eletrônica da Pt. Assim, foi construída a Figura 4.6b que mostra a variação da intensidade da “linha-branca” para os materiais de PtRu/C e PtMo/C frente ao catalisador de Pt, sendo que os valores representam a média das intensidades nas diversas temperaturas para a atmosfera de  $H_2$ . É notável o aumento na vacância eletrônica da Pt devido à presença dos outros metais no catalisador, destacando-se que o efeito é muito mais pronunciado para o caso do material de PtRu/C. Este efeito para PtRu/C é corroborado pelos resultados da literatura [32, 33, 117], onde a presença de Ru retira densidade eletrônica da Pt. Já para o material de PtMo/C também é observado um aumento na intensidade da “linha-branca”, indicando que, apesar dos óxidos de molibdênio não causarem nenhuma alteração apreciável na estrutura cristalina da Pt, eles ainda são responsáveis por uma retirada de elétrons da banda 5d da Pt, sugerindo que os óxidos de molibdênio depositados no suporte de carbono estão muito próximos à Pt.

Assim, ao se avaliar a variação relativa na vacância eletrônica da Pt pode-se estimar um aumento de 3,3% e 0,9% na vacância dos materiais de PtRu/C e PtMo/C, respectivamente.

Este resultado sugere que mesmo que os óxidos de molibdênio presente nas vizinhanças das partículas de Pt alteram em certa extensão a estrutura eletrônica destas nanopartículas, o efeito de inserção do Ru na rede cristalina da Pt causa uma retirada de elétrons muito mais pronunciada. Mesmo não sendo possível distinguir se o efeito da inserção de Ru altera a ocupação eletrônica devido à contração na da estrutura cristalina ou a um efeito de ambiente químico, os resultados da análise de *XANES* demonstram claramente como a presença de outras espécies à Pt causam variações apreciáveis em sua densidade eletrônica nos estados em torno do nível de Fermi.

Além de observar a variação da ocupação da banda 5d da Pt, para os diferentes materiais padrão, é notável ainda um efeito do CO sobre a ocupação eletrônica destes estados da Pt (Figura 4.6c). É evidente um esvaziamento parcial da banda 5d devido à presença de CO para todos os materiais, indicando claramente o processo de retro-doação de elétrons do metal para a espécie de CO adsorvida. Por outro lado, este efeito é observado em menor intensidade para o material de PtRu/C, onde a diferença de intensidade da linha branca sob a atmosfera de H<sub>2</sub> ou CO é inferior àquela observada para Pt/C. Este fato está em pleno acordo com o efeito eletrônico do Ru sobre a Pt, onde devido ao prévio esvaziamento da banda 5d pela presença do Ru, o processo de retro-doação do metal ao CO seria diminuído, levando a uma menor alteração na ocupação dos níveis da Pt quando na presença de CO sobre a superfície. Portanto, os resultados mostrados estão em acordo com o observado na literatura e apresentam uma evidência experimental do mecanismo responsável pela diminuição da interação Pt-CO no material de PtRu/C. Já o efeito observado para PtMo/C é muito próximo a variação sentida pelo material de Pt/C, não sendo possível atribuir um efeito sinérgico positivo na diminuição da interação Pt-CO, tão efetivo quanto ao observado para PtRu/C.

Em resumo, os resultados obtidos através do uso da técnica de *XAS* forneceram informações importantes na determinação da estrutura cristalina e eletrônica da Pt. Apesar dos efeitos da variação da temperatura não demonstrarem alterações significativas no arranjo atômico ou eletrônico dos catalisadores estudados, os resultados obtidos puderam confirmar algumas idéias referentes de como a temperatura poderia afetar principalmente a ocupação eletrônica da banda 5d da Pt. Desta forma, os resultados de *XAS* possibilitaram determinar a presença de segregação de fases do Ru para à superfície do catalisador de PtRu/C, além de estimar um aumento de 3,3% na vacância eletrônica da banda 5d da Pt frente ao material de Pt/C. Já os resultados obtidos para o material de PtMo/C sugerem que, apesar dos óxidos de molibdênio não estarem inseridos no retículo cristalino da Pt, ainda é possível observar sua

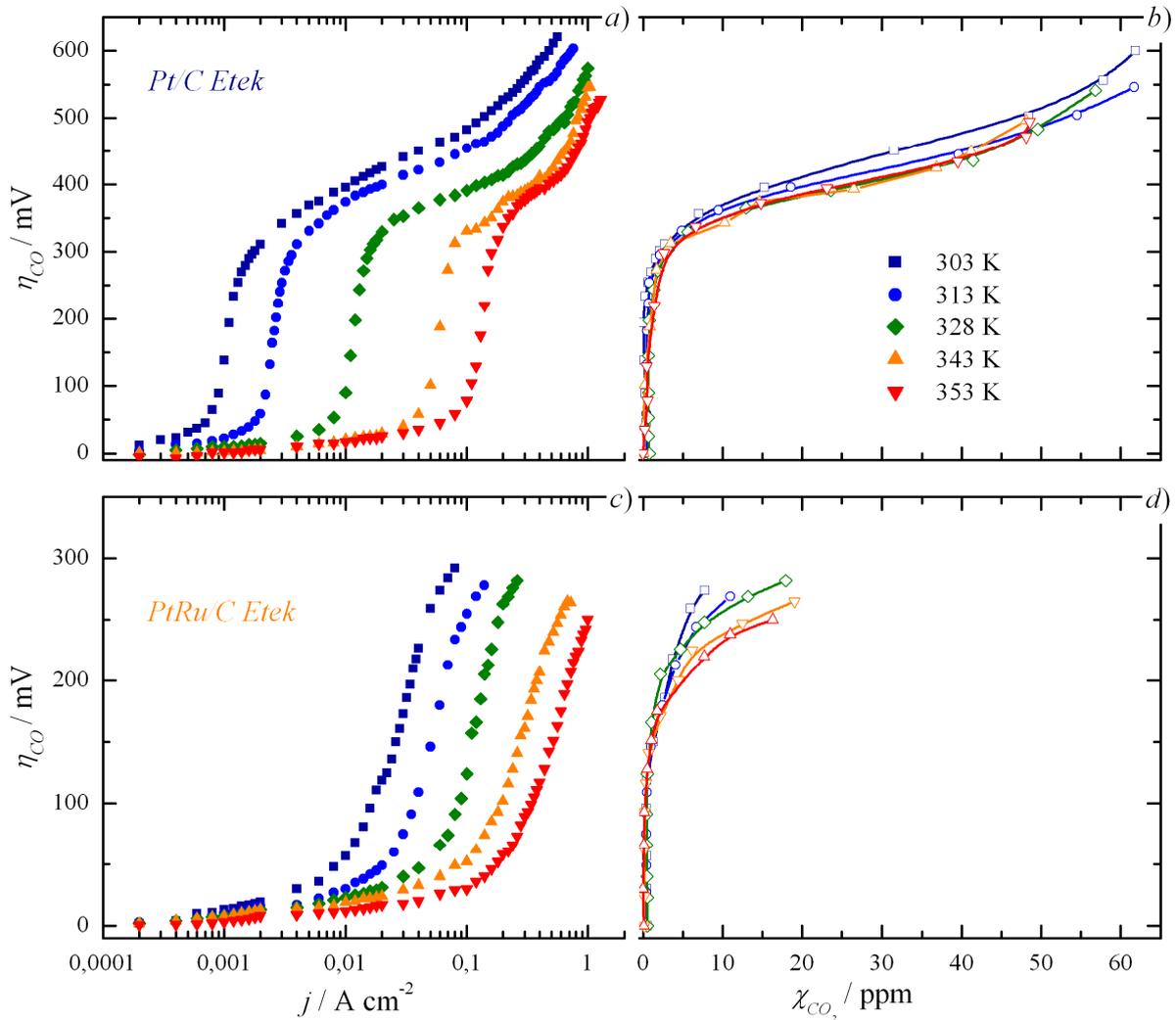
influência sobre a estrutura eletrônica da Pt, causando um aumento de 0,9% na vacância eletrônica quando comparado com o catalisador de Pt/C.

Por fim, esta etapa de caracterização foi essencial na determinação das propriedades físico-químicas dos eletrocatalisadores estudados, desde a identificação da natureza das espécies de Mo, e assim foi possível sugerir uma explicação a baixa estabilidade química destes materiais, até demonstrar a presença de segregação de fases no material de PtRu/C. Além das informações relacionadas a estrutura física dos catalisadores, estes estudos possibilitaram estimar o efeito de alteração da ocupação da banda 5d da Pt quando na presença das espécies de Ru ou Mo, além de ser possível observar as mudanças na vacância da Pt induzidas pela presença de CO e verificar o mecanismo de diminuição da força da ligação Pt-CO atribuído ao material de PtRu/C frente a catalisadores de Pt pura. Sem dúvida os resultados obtidos aqui são de extremo valor para a correlação com as propriedades catalíticas a serem discutidas nas próximas seções.

#### 4.3 Curvas de Sobrepotencial Anódico: Efeito da Temperatura nos Processos de Tolerância ao CO

Da mesma forma que um estudo sistemático do efeito da temperatura sobre as propriedades eletrônicas da Pt permite compreender o processo de adsorção do CO, a caracterização do efeito da temperatura sobre a performance dos ânodos, quando na presença de H<sub>2</sub>/CO, é fundamental para o desenvolvimento de materiais com propriedades específicas otimizadas para a aplicação desejada. Sendo assim, foram obtidas curvas de polarização em estado estacionário para os materiais de Pt/C e PtRu/C em diversas temperaturas, na presença e na ausência de CO no ânodo durante a oxidação de H<sub>2</sub>. Como tanto a condutividade da membrana, cinética da reação de redução de oxigênio e a resposta do ânodo frente à ROH na presença de CO são também afetadas pela temperatura, para observar apenas o efeito sobre a resposta dos ânodos foram construídas curvas de sobrepotencial anódico causado pelo CO para os catalisadores Pt/C e PtRu/C, sendo os resultados mostrados na Figura 4.7. Na mesma figura podem também ser observados os resultados dos experimentos de *MS online* (*OLMS*) que possibilitaram observar o perfil de produção de CO<sub>2</sub> com a variação do sobrepotencial anódico.

Figura 4.7 – Curvas de sobrepotencial anódico (a, c) causado pela presença de CO e curvas de produção de CO<sub>2</sub> (b, d) para o material de Pt/C e PtRu/C em diversas temperaturas. No gráfico *inset* (e) é apresentada a variação da densidade de corrente limite (ponto de inflexão nas curvas mostradas em a e c) com o inverso da temperatura.



Observa-se claramente na Figura 4.7a e 4.7c uma melhora no desempenho de tolerância ao CO dos diferentes ânodos com o aumento da temperatura, destacando que o material de PtRu/C sempre apresentou respostas superiores aquelas observadas para Pt/C. Devido ao surgimento de processos de dinâmica oscilatória, amplamente discutidos na literatura [36-38, 40, 41], não foi possível observar o perfil de polarização anódica do material de PtRu/C em densidades de corrente muito elevadas. Entretanto, é possível notar uma diferença entre os valores de densidade de corrente limite,  $j_L$ , (definido como a densidade de corrente no ponto de inflexão das curvas de sobrepotencial) para os diferentes materiais nas várias temperaturas estudadas, indicando uma convergência de comportamento para ambos catalisadores de Pt/C e PtRu/C em altas temperaturas. Também pode ser observada a diminuição dos valores de sobrepotencial máximo e um aumento da produção de CO<sub>2</sub> para um mesmo sobrepotencial em altas temperaturas (Figs. 4.7 b e d), demonstrando que o

processo de oxidação do CO é mais efetivo em temperaturas superiores a 313 K, em ambos os materiais. Porém, apesar de ser evidente o aumento na produção de CO<sub>2</sub> em altas temperaturas, o que diminui o efeito negativo da presença de CO, é possível observar para o material de Pt/C, uma região de sobrepotencial crescente após o início do processo de oxidação do CO ( $\eta_{CO} > 400$  mV). Este processo será discutido em detalhes mais adiante.

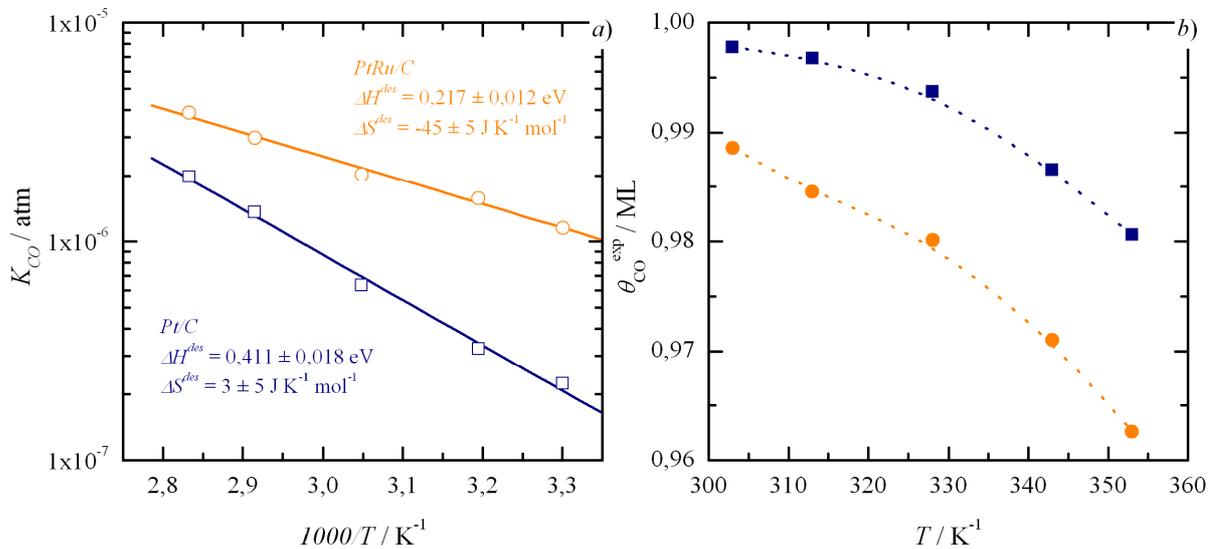
Investigando mais a fundo o efeito da temperatura sobre os valores de  $j_L$ , observa-se claramente uma tendência de convergência de ambas as curvas em temperaturas elevadas (Fig. 4.7e). Fazendo uma extrapolação das retas, é possível estimar que a temperatura de convergência está por volta de 390 K, com um valor de densidade de corrente limite próximo a 3 A cm<sup>-2</sup>. Como discutido nos trabalhos de Lee *et al.* [95] e Lopes e Ticianelli [20], o parâmetro  $j_L$  está diretamente ligado aos processos de adsorção de hidrogênio molecular e dessorção do CO da superfície catalítica. Lee *et al.* [95] discutiram o aparecimento da densidade de corrente limite levando em consideração que a reação de Tafel, etapa de adsorção dissociativa de H<sub>2</sub>, é a etapa determinante de velocidade na presença de CO, devido ao bloqueio da superfície catalítica. Os autores também observaram uma mesma dependência de  $j_L$  com a temperatura nos materiais de Pt/C, PtRu/C e PtSn/C, manifestado pelo aumento do valor de corrente limite em altas temperaturas, sendo este efeito atribuído ao processo de dessorção oxidativa do CO [95]. Porém, estudos posteriores demonstraram que a presença de um segundo metal no catalisador altera a estrutura eletrônica da Pt, modificando a energia de ligação Pt-CO, de forma a favorecer o processo de dessorção térmico [23-25]. Investigando materiais de Pt-Ru/C, Lopes e Ticianelli [20] conseguiram separar a contribuição de cada processo de tolerância atuante nestes catalisadores, identificando que a característica mais pronunciada do efeito eletrônico se dá justamente na definição do valor da densidade de corrente limite. Assim, o aumento no valor de  $j_L$  para PtRu/C frente o catalisador de Pt/C pode ser atribuído a um menor recobrimento superficial de CO, causado pelo enfraquecimento da ligação Pt-CO, como evidenciado pelos resultados de XAS.

Este efeito da temperatura sobre o efeito eletrônico pode ser racionalizado das seguintes maneiras: como a energia de adsorção é por definição exotérmica, um aumento de temperatura necessariamente irá aumentar a constante de equilíbrio referente ao processo de dessorção térmica (ou seja, causará uma diminuição na constante de equilíbrio de adsorção). Este fator explicaria porque, em temperaturas superiores, a Pt por si só deixaria de apresentar uma alta interação com a molécula de CO. Já quando o material contem Ru, a redução na entalpia de adsorção do CO causada pelo esvaziamento eletrônico da banda 5d da Pt faz com que a força de adsorção seja ainda mais reduzida, observando entretanto, que a temperatura

terá efeito similar em ambos os casos. Portanto, em altas temperaturas, a diferença entre os dois materiais fica cada vez menor, fazendo com que o ganho inicial devido à presença do segundo metal seja diminuído. Utilizando as equações desenvolvidas no Capítulo 3, é possível determinar o valor das constantes de equilíbrio de dessorção térmica do CO pelos valores de densidade de corrente limite, empregando um valor da constante cinética  $k_{ads}^H$  como  $3.2 \text{ A cm}^{-2}$  a 303 K [41] e uma energia de ativação de 0,114 eV [95]. Os resultados desta análise estão mostrados na Figura 4.8. Considerando que a constante de equilíbrio de dessorção pode ser descrita pela equação 4.2, o valor do coeficiente angular da curva mostrada na Figura 4.8a fornece o valor de entalpia de dessorção do CO, enquanto o coeficiente linear é referente ao valor da entropia de dessorção.

$$K_{CO} = \exp \left[ -\frac{\Delta H_{CO}^{des}}{RT} + \frac{\Delta S_{CO}^{des}}{R} \right] \quad (4.2)$$

Figura 4.8 – Variação da constante de equilíbrio de dessorção térmica do CO (a) e respectivo recobrimento superficial de CO (b) com a temperatura. Os valores de  $\theta_{CO}$  são estimados considerando nenhum processo paralelo de consumo de CO como oxidação ou redução.



Sendo assim, pelos resultados da Figura 4.8a estima-se um valor para a entalpia de dessorção do CO no material de PtRu/C quase a metade do que observado para Pt/C, corroborando a proposta de diminuição na energia de adsorção do CO, como indicado pelos resultados de XAS. Por outro lado, também é observada uma variação na entropia de dessorção entre os dois materiais, sendo que sobre um material bimetálico como o PtRu o processo de dessorção procede com uma diminuição da entropia quando o CO vai para a fase

gasosa. Já o material de Pt apresenta uma entropia de dessorção quase nula. Esta diferença entre os dois catalisadores pode ser atribuída à presença de um segundo metal na liga PtRu, o que possibilitaria um maior número de microestados quando o CO estiver adsorvido, em comparação com o material de Pt pura, uma vez que em ambos materiais o recobrimento por CO é sempre superior a 95%. Por fim, a diminuição da energia de dessorção do CO para o catalisador de PtRu/C tem um efeito importante sobre a cobertura superficial por CO, como observado na Figura 4.8b. Nota-se que com o aumento de 50 K na temperatura, a variação do recobrimento por CO diminui aproximadamente 2% para Pt/C e quase 3% para PtRu/C, destacando que o material de PtRu sempre apresenta recobrimentos iniciais inferiores ao para Pt. É surpreendente observar que uma diferença no recobrimento superficial por CO próxima a 1% é suficiente para aumentar o valor de densidade de corrente limite em 20 vezes para o material de PtRu/C quando comparando com Pt/C (Fig. 4.7e), enfatizando que este fato está ligado a rápida cinética de oxidação do hidrogênio.

Entretanto, apesar do efeito eletrônico causar um aumento de 20 vezes na tolerância ao CO para o material de PtRu/C, é interessante ressaltar que os benefícios do efeito eletrônico serão tanto menores quanto mais elevada for a temperatura, lembrando que tanto a constante de equilíbrio de dessorção do CO, quanto os valores de densidade de corrente limite irão convergir em temperaturas superiores (*ca.* 390 K). Por outro lado, as Figuras 4.7 b e d, evidenciam que o aumento da temperatura também acarreta em um aumento na produção de CO<sub>2</sub> para um mesmo sobrepotencial, sendo notável a diferença de comportamento entre os dois materiais de Pt/C e PtRu/C. Este fato pode ser melhor visualizado considerando que para o mesmo sobrepotencial de 250 mV a 353K o material de PtRu/C já apresenta uma conversão de 16% do CO admitido no ânodo (100 ppm), enquanto que o catalisador de Pt/C converte apenas 2%. Este processo é atribuído ao conhecido mecanismo bifuncional [26-28], o qual postula que a formação de espécies OH adsorvidas sobre os sítios de Ru, oxidam o CO adsorvido nos sítios de Pt por uma reação do tipo Langmuir-Hinshelwood. Desta forma, mesmo que os processos de tolerância observados na Figura 4.7 possuam respostas opostas ao aumento da temperatura, ainda assim será esperado que o catalisador de PtRu/C apresente melhores características de tolerância ao CO que Pt/C, mas devido a mecanismos de tolerância diferenciados.

Apesar de o efeito eletrônico afetar de maneira clara os valores de densidade de corrente limite, para se observar com mais detalhes a ação de cada rota de tolerância, é importante conhecer os valores dos recobrimentos superficiais das espécies que participam nas reações eletroquímicas. Para isto, por meio do modelo cinético considerado no Capítulo 3,

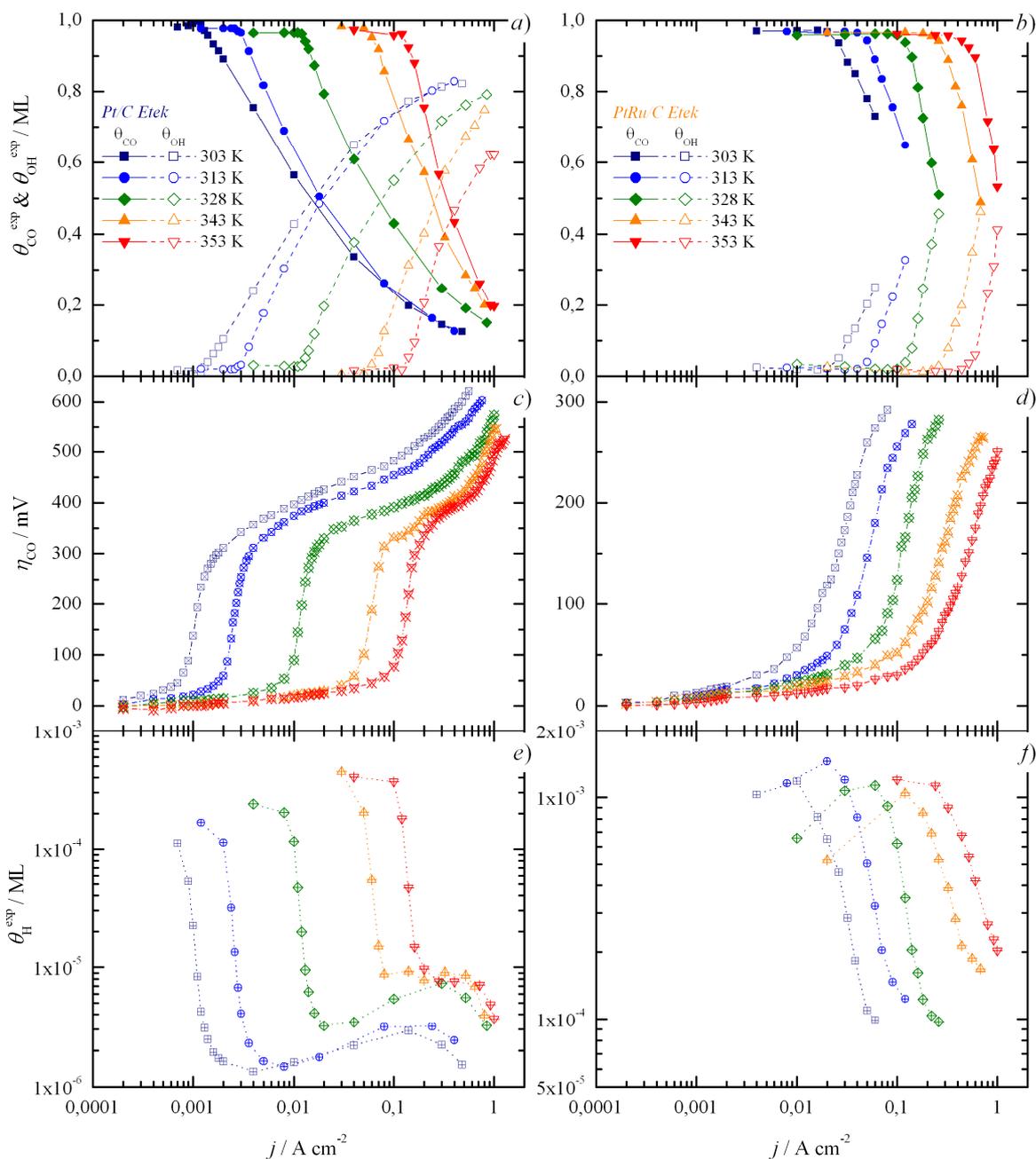
é possível determinar os valores dos recobrimentos superficiais das principais espécies (H, CO e OH), lembrando a necessidade de se conhecer previamente as constantes de  $k_{ads}^H$ ,  $k_{ox}^H$  e  $K_{CO}$ . Como os valores de  $k_{ads}^H$  e  $K_{CO}$  já foram obtidos, respectivamente, na literatura e experimentalmente (Fig. 4.7), ainda resta saber o valor de  $k_{ox}^H$  nas diversas temperaturas. Para esta tarefa foram utilizados os valores da constante de oxidação determinados de forma independente por Lopes *et al.* [41] e Neyerlin *et al.* [86] em duas temperaturas, 303 e 353 K. Pelo trabalho de Neyerlin *et al.* [86] foi estimado um valor de  $k_{ox}^H$  próximo a  $81 \text{ A cm}^{-2}$  a 353 K (utilizando uma carga superficial de  $0,4 \text{ mg}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$  e o valor de área específica da Pt mostrado na Tabela 4.1). Já o valor obtido por Lopes *et al.* [41] é de  $3,2 \text{ A cm}^{-2}$  a 303 K. Com estes dois valores foi estimada uma energia de ativação igual a  $0,596 \text{ eV}$ , possibilitando determinar o valor das constantes nos valores intermediários de temperatura. Portanto, a partir dos valores das constantes cinéticas das reações de Tafel ( $k_{ads}^H$ ) e Volmer ( $k_{ox}^H$ ) para a ROH, da constante de equilíbrio de dessorção do CO ( $K_{CO}$ ), mais os resultados dos experimentos de polarização anódica e produção de  $\text{CO}_2$  (OLMS), foram obtidos os recobrimentos superficiais de H, CO e OH mostrados na Figura 4.9.

Os resultados indicam uma variação significativa de comportamento para cada espécie com a variação na densidade de corrente. Como a variação de temperatura altera os valores dos recobrimentos e das posições de densidades de corrente em que as mudanças ocorrem, mas não o perfil das curvas em si, os resultados observados na Figura 4.9 serão discutidos de maneira global. Outro ponto importante é que devido à ocorrência dos processos de dinâmica oscilatória no material de PtRu/C, não é possível observar todo o perfil das diferentes espécies para este catalisador, quando comparado com Pt/C. No entanto, apesar da discussão ser focada mais para o material de Pt/C, ela também se aplica ao material de PtRu/C.

Primeiramente, para as espécies de CO e OH adsorvidas, pode-se destacar a influência da densidade de corrente limite na mudança de comportamento, tal que os recobrimentos por CO e OH permanecem praticamente constantes até que a densidade de corrente da célula atinja o valor de  $j_L$ . Em densidades de correntes superiores a  $j_L$  é nítida a diminuição da cobertura por CO e conseqüente aumento do recobrimento por OH, marcado também pelo aumento do sobrepotencial anódico e da produção de  $\text{CO}_2$  (Figs. 4.7b e d). De modo similar é observada a variação do recobrimento por hidrogênio com a densidade de corrente, sendo que, por volta da região da densidade de corrente limite, ocorre uma diminuição de quase duas ordens de magnitude na cobertura superficial por H para Pt e apenas uma ordem de grandeza para o catalisador de PtRu/C. Porém é importante observar que, assim que o recobrimento por CO também diminui, ocorre um ligeiro aumento da quantidade de espécies H adsorvidas, mas

ainda não recuperando os níveis pré-densidade de corrente limite, em ambos os catalisadores estudados.

Figura 4.9 – Curvas de recobrimento superficial para as diferentes espécies principais consideradas no mecanismo de reação da ROH na presença de CO para os materiais de Pt/C e PtRu/C em diversas temperaturas. Curvas (a) e (b) apresentam os recobrimentos de CO e OH, (c) e (d) as curvas de polarização igual ao apresentado na Figura 4.7 e curvas (e) e (f) o recobrimento superficial de H para os materiais de Pt/C (a, c, e) e PtRu/C (b, d, f).



Todavia, também é notável a presença de uma segunda diminuição no recobrimento por H em regiões de alta densidade de corrente. Este fato acompanha o aparecimento de uma inclinação do sobrepotencial após o início do processo de oxidação de CO (Fig. 4.7a e Fig.

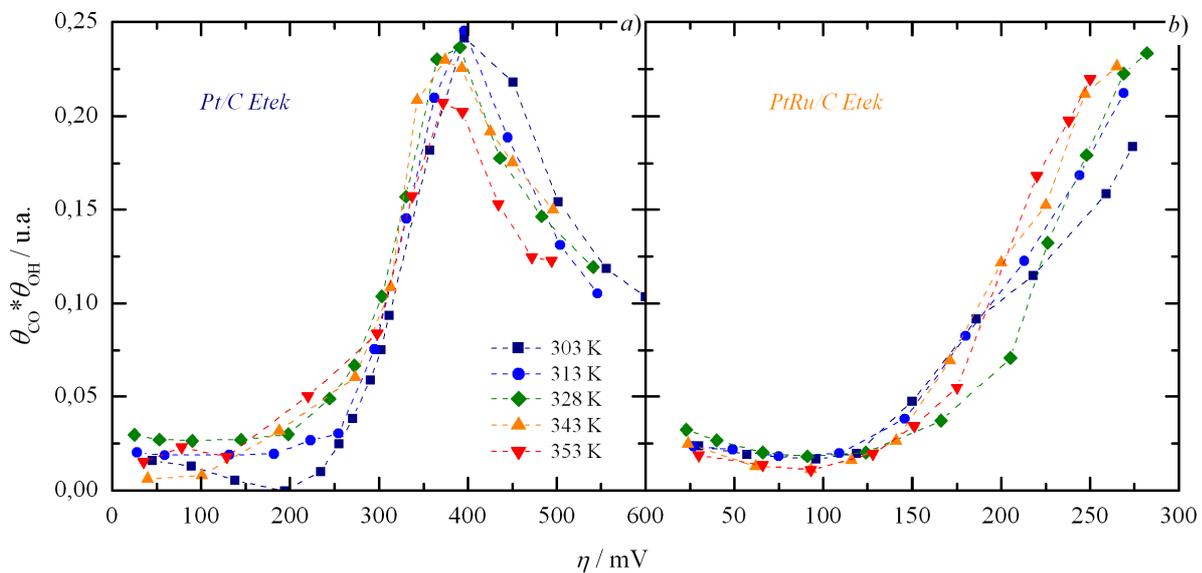
4.9 c). Este processo pode ser explicado da seguinte forma. Nesta região de potencial e densidade de corrente (acima de 450 mV a 303 K, por exemplo), a formação de espécies OH adsorvidas é favorecido, sendo que por volta deste mesmo potencial se observa a segunda diminuição do recobrimento por H. Destacando que a diminuição do H ocorre justamente quando o recobrimento superficial por OH é considerável, este fato sugere que as espécies OH estão agindo como um inibidor catalítico. Assim, apesar do processo de oxidação do CO depender da formação destas espécies oxigenadas adsorvidas, é surpreendente observar que estas mesmas espécies que facilitam a remoção do CO em baixos potenciais também servem como agentes inibidores por se adsorverem na superfície do material no lugar do CO removido. Mas, ao contrário do que é observado para o processo de bloqueio por CO, o aumento do sobrepotencial apenas irá favorecer ainda mais a formação destas espécies oxigenadas, essencialmente eliminando qualquer atividade catalítica para ROH. Portanto, devido ao fato de que o material de Pt apresenta apenas um único sítio superficial responsável pela adsorção de todas as espécies catalíticas (H, CO e OH), não é apenas a competição superficial entre H e CO que ditará a resposta catalítica, mas também uma competição entre as três espécies que atuam nas diversas reações.

Mesmo que não seja possível obter os dados experimentais em estado estacionário para PtRu, é possível prever que este efeito seja minimizado para este catalisador, uma vez que, em regiões de sobrepotencial intermediárias, o processo de formação de OH se dá sobre os sítios de Ru e não sobre a Pt, que agem apenas na remoção do CO adsorvido sobre a Pt, sem adicionar outro inibidor superficial. Assim, é possível adicionar uma terceira vantagem ao uso de materiais bifuncionais, além dos efeitos de promoção catalítica já discutida.

Por fim, considerando que o processo de oxidação do CO é usualmente atribuído a uma reação do tipo Langmuir-Hinshelwood, é interessante investigar se de fato existe uma correlação entre os recobrimentos superficiais por CO e OH. Para tanto, foram construídas as curvas que mostram o produto dos recobrimentos por CO e OH em função do potencial anódico, apresentadas na Figura 4.10. Este termo  $\theta_{CO}\theta_{OH}$  representa a velocidade da reação de Langmuir Hinshelwood, onde se espera o máximo de velocidade de reação quando ambas as espécies participantes possuam recobrimentos próximos a 0,5. Nota-se, na Figura 4.10, a presença de um máximo na velocidade de reação próximo a 400 mV como esperado, o que confirma, assim, a ocorrência da reação de Langmuir-Hinshelwood para a oxidação do CO sobre Pt/C. Apesar de não ser possível determinar o perfil completo da curva do material de PtRu/C, em toda a faixa de sobrepotencial, é visível uma mudança de curvatura após 200 mV, indicando que o mecanismo de oxidação do CO também envolve a etapa de Langmuir-

Hinshelwood, corroborando as evidências mostradas da literatura [20, 26-28, 31, 34, 35]. Outro fator importante é que o máximo de velocidade é observado por volta de 0,25, justamente o valor em que toda a superfície estaria recoberta apenas pelas duas espécies. Observando que os valores do recobrimento por H são extremamente pequenos em altos sobrepotenciais (alta densidade de corrente), é plausível que ambas as espécies de CO e OH sejam de fato predominantes sobre a superfície catalítica.

Figura 4.10 – Curvas do produto entre os recobrimentos por CO e OH versus sobrepotencial anódico para os materiais de Pt/C (a) e PtRu/C (b). A presença de um máximo indica de fato a ocorrência de uma reação do tipo Langmuir-Hinshelwood.



Desta forma, os resultados das Figuras 4.9 e 4.10 demonstram de maneira clara a importância de se conhecer os recobrimentos superficiais das espécies que participam das reações eletroquímicas, fornecendo não somente informação a respeito dos diversos processos que ocorrem em determinadas regiões de sobrepotencial ou densidade de corrente, mas também ajudam a identificar a natureza das etapas elementares em alguns casos, como apresentado para a etapa de oxidação do CO. Portanto, é mais do que justificável a utilidade da metodologia de obtenção dos recobrimentos superficiais apresentada neste estudo, uma vez que não existe outra metodologia experimental aplicável em PEMFCs.

Em resumo, esta parte do trabalho discute os resultados das curvas de polarização anódicas relativas à presença de CO durante a oxidação de hidrogênio. Utilizando uma análise integrada entre os experimentos e o mecanismo de reação aceito na literatura, foi possível tanto identificar o efeito da temperatura sobre as diferentes rotas de tolerância, quanto obter os recobrimentos superficiais experimentais das principais espécies envolvidas nas reações que

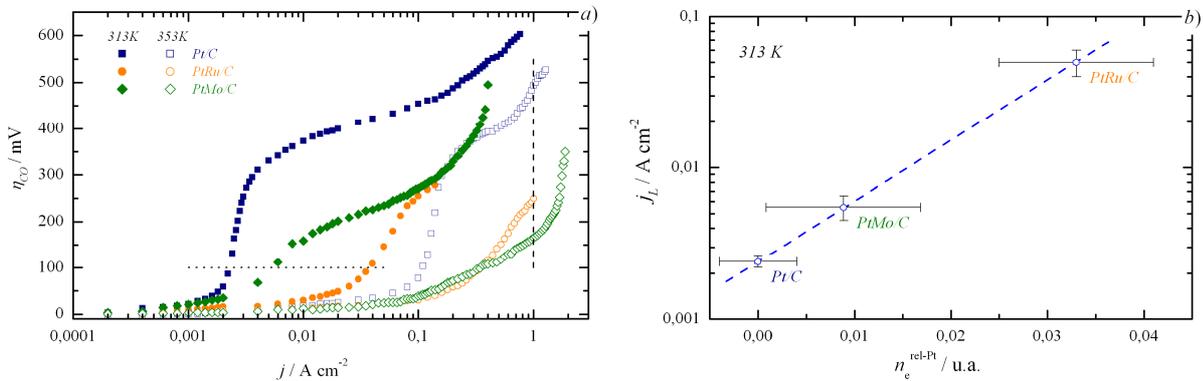
ocorrem nos ânodos das células a combustível alimentadas com  $H_2/CO$ . Estes resultados fornecem um entendimento mais completo dos processos de tolerância ao CO, destacando-se que, na seção a seguir, serão analisadas as propriedades dos materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C para a ROH na presença de CO, tendo como base o conhecimento obtido pela análise dos resultados discutidos acima.

#### 4.4 Desenho Racional dos Eletrocatalisadores para a ROH na presença de CO

Nas seções anteriores foram apresentados e discutidos os resultados de caracterização estrutural, composição química e das propriedades de ocupação eletrônica da banda 5d da Pt, além de se demonstrar como a temperatura afeta os diferentes processos que determinam a tolerância ao CO. Mesmo que existam na literatura diversos trabalhos abordando esta problemática, os resultados acima claramente demonstram que a obtenção de detalhes fundamentais dos processos elementares melhora à base de conhecimento para o desenvolvimento de catalisadores específicos. Neste sentido, nesta etapa deste estudo serão discutidas as propriedades dos catalisadores de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C, já que são os materiais padrão para esta reação. O foco dos resultados apresentados nesta seção será sobre as curvas de polarização anódica, tendo-se como objetivo correlacioná-las com as propriedades catalíticas discutidas até aqui. Para ajudar essa discussão foi construída a Figura 4.11, onde são mostradas as curvas de polarização para os materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C em duas condições de temperatura, 313 K e 353 K.

Na Figura 4.11a pode se observar os perfis típicos de polarização anódica obtidos durante a oxidação de hidrogênio na presença de CO. Como já discutido para os materiais de Pt/C e PtRu/C, as curvas apresentam duas regiões características, a região de densidade de corrente limite, indicada no gráfico pela linha pontilhada horizontal, e a região de altos sobrepotenciais relacionada ao processo de oxidação do CO a  $CO_2$ , delimitada pela linha tracejada vertical. Nota-se que o perfil de polarização observado para o material de PtMo/C sofre uma alteração significativa quando a temperatura é elevada a 353 K, não sendo possível mais identificar uma densidade de corrente limite como na temperatura de 313 K. Este fato se deve ao aumento significativo da oxidação do CO em altas temperaturas, como já bem estabelecido para este catalisador [16, 35, 44, 45].

Figura 4.11 – Curvas de sobrepotencial anódico causado pela presença de CO (a) para os materiais de Pt/C, PtRu/C e PtMo/C nas temperaturas de 313 e 353 K. (b) Correlação entre aumento da vacância eletrônica da banda 5d da Pt com a constante de equilíbrio de dessorção do CO na temperatura de 313 K.



É proposto que o processo de oxidação do CO sobre espécies de Mo ocorra via uma reação de WGS em condições de circuito aberto, mas que também pode ser ativada pelo sobrepotencial anódico. Porém, é observado que temperaturas mais baixas diminuem a taxa de conversão do CO a  $CO_2$  em condições de circuito aberto. Desta forma, fica indistinguível a ocorrência da WGS da do mecanismo bifuncional, já que ambas as reações, quando ativadas pelo sobrepotencial anódico, apresentam essencialmente as mesmas características. Portanto, na temperatura de 313 K o processo de oxidação de CO que se inicia em sobrepotenciais entre 150-200 mV pode ser tanto pela reação de WGS, quanto pelo mecanismo bifuncional tradicional. Contudo, as curvas identificadas na Figura 4.11a mostram claramente que, apesar do catalisador de PtMo/C ter uma atividade superior para a oxidação do CO, quando a célula é operada em baixas temperaturas, este processo de remoção oxidativa do CO é menos efetivo do que em um material que possui modificações eletrônicas mais significativas, como PtRu/C por exemplo. Este ponto fica claro quando se observa a Figura 4.11b, onde os valores de densidade de corrente limite estão graficados em função da variação relativa na vacância eletrônica da Pt.

A correlação existente entre os valores de densidade de corrente limite e a variação relativa na ocupação da banda 5d da Pt é surpreendentemente boa, deixando claro que qualquer processo que, de alguma forma, induza a uma retirada de elétrons dos estados eletrônicos da Pt em torno do nível de Fermi, irá aumentar as características de tolerância ao CO, sem a necessidade de um aumento no sobrepotencial anódico. Em outras palavras, mudanças na ocupação eletrônica da Pt, favorecendo um aumento da vacância eletrônica, seja ela causada pela presença de óxidos em volta das nanopartículas de Pt (como sugerido para PtMo/C) ou por alterações estruturais decorrentes da inserção de outro elemento no retículo

cristalino da Pt (como PtRu/C), irão aumentar significativamente a tolerância ao CO. Pereira *et al.* [35] observaram um aumento da vacância eletrônica significativa em materiais de PtFe/C, sendo esta propriedade diretamente correlacionada com um aumento de desempenho nas curvas de sobrepotencial anódico para este material frente a Pt/C. Desta forma, um material que apresentar um aumento relativo de apenas 6% na vacância eletrônica da Pt, será 50 vezes mais tolerante que Pt/C, sem a necessidade de promover nenhuma reação de oxidação do CO. É importante ressaltar este aspecto, pois qualquer rota oxidativa do CO necessariamente depende de alguma espécie oxigenada, que por si só pode reagir com os demais componentes da célula, degradando-a, como observado para o método de “air bleed”, por exemplo [43]. Portanto, é importante ter em mente que mesmo que o processo de oxidação do CO possa ser efetuado em potenciais cada vez mais negativos, ainda assim, esta reação de oxidação, seja com água ou oxigênio, pode alterar a vida útil do catalisador ou dos demais componentes da célula.

Por outro lado, como o aumento da temperatura não favorece uma melhora significativa na promoção de tolerância ao CO devido ao efeito eletrônico, mas sim devido ao processo de oxidação do CO, é importante utilizar um material que de fato promova esta reação em sobrepotencial mais negativos possível. Assim, olhando para a Figura 4.11a fica evidente que, em aplicações de alta temperatura é preferível a utilização de catalisadores como PtMo/C. O trabalho de Nepel *et al.* [45] demonstra claramente este fato, sendo que os autores observaram um aumento de 10 vezes na pressão parcial de CO tolerada quando a célula era operada a 378 K. Porém, problemas associados à estabilidade dos catalisadores PtMo/C ainda previnem seu uso em larga escala em células PEMFC que operam em torno de 353 K. Contudo, como apontado pelos resultados de XPS, esta área ainda se encontra em aberto, sendo possível testar novas metodologias de síntese, direcionadas na interação do suporte de carbono com os óxidos de molibdênio. Mais ainda, a confecção de um material que combinasse as propriedades eletrônicas e de estabilidade observadas para PtRu/C (ou PtFe [35]), com a atividade catalítica para oxidação do CO como PtMo/C, seria altamente desejável.



## CAPÍTULO V – ELETROCATÁLISE DA OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

*“O importante na ciência não é tanto sobre obter novos fatos quanto descobrir novas maneiras de pensar sobre eles”*

*Sir William Bragg*

### 5.1 Eletroxidação de Álcoois em Superfícies Monocristalinas (111)

No contexto brasileiro de combustíveis renováveis, o etanol pode ser considerado como a melhor opção para o uso em células a combustível. Porém, quando oxidado diretamente no ânodo de uma PEMFC, seu desempenho é muito inferior ao comparado com uma célula alimentada com hidrogênio, mesmo na presença de CO. Mais ainda, além da cinética ser lenta, a seletividade à produção de CO<sub>2</sub> fica muito aquém do desejado. Mesmo quando adicionados outros metais em conjunto com a Pt, a melhora observada na cinética em meio ácido é quase sempre acompanhada por um aumento da produção de ácido acético e não de CO<sub>2</sub>. Por outro lado, quando a oxidação de etanol é realizada em meio alcalino, a cinética da reação em Pt é aproximadamente 4 vezes superior que a observada em meio ácido, notando-se, porém, que apenas acetato é formado [67, 70]. Desta forma, estudos em meio alcalino são de grande interesse para o entendimento do mecanismo de reação, além de fornecer um contraponto aos resultados observados em meio ácido.

As mudanças de pH trazem informações valiosas para o entendimento da ROE, assim como alterações químicas na molécula de etanol também são ferramentas importantes para induzir efeitos eletrônicos distintos na função álcool e, assim, observar como a reatividade

destas diferentes espécies funcionalizadas podem ajudar a entender as etapas elementares da reação. Sendo assim, esta parte do trabalho apresenta os resultados do estudo da reação de oxidação de etanol em meio alcalino em monocristais de Pt, Ir e Au. Foram escolhidas superfícies monocristalinas na orientação (111) devido a ser o substrato melhor organizado dentre as faces de baixo índice de Miller, além de apresentar o menor número de defeitos superficiais.

Primeiro será discutido o efeito das interações não-covalentes dos cátions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  na reatividade do etanol e de outros álcoois relacionados. Depois, será explorada a correlação entre a reatividade dos diversos álcoois com suas propriedades moleculares, como densidade eletrônica dos orbitais de fronteira e a diferença de energia entre estes orbitais HOMO e LUMO. A correlação encontrada foi explorada para diferentes metais com diferentes graus de oxofilicidade (energia de adsorção de espécies oxigenadas como  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{OH}^-$ ), sendo avaliados os metais Ir, Pt e Au frente à oxidação de alguns álcoois selecionados. De maneira complementar, a análise baseada nas propriedades moleculares também foi aplicada para ânions e cátions, discutindo-se efeitos de adsorção específica e das interações não-covalentes. Por último, será apresentada e discutida uma proposta de mecanismo de oxidação da função OH em meio alcalino aplicável a uma grande variedade de álcoois, incluindo o etanol.

### 5.1.1 Efeito dos Cátions e de Interações não-Covalentes

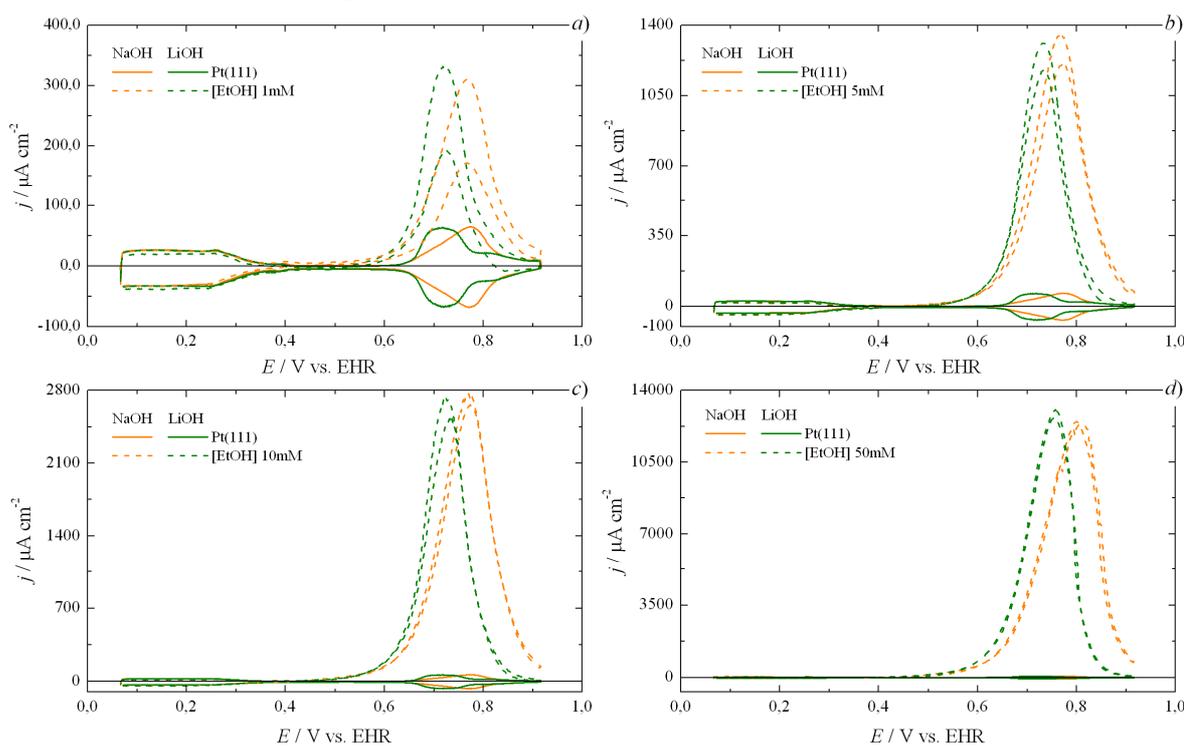
Estudos em meio alcalino possibilitam diversas opções para a manipulação da interface eletroquímica. Além da maioria dos metais de transição apresentar estabilidade superior a corrosão em meio alcalino frente ao meio ácido, recentemente foi observado que os cátions alcalinos também podem apresentar alguma influência sobre a catálise de diversas reações de interesse para as células a combustível [74]. Strmcnik *et al.* [74] demonstraram que a presença de cátions com maior densidade de carga como o Li, interagem de forma não-covalente com espécies oxigenadas na superfície, bloqueando a interface para a chegada das espécies reativas nas reações de oxidação de hidrogênio, redução de oxigênio e oxidação de metanol. Escudero-Escribano *et al.* [89] também demonstraram a ocorrência destas interações não-covalentes com espécies  $\text{CN}^-$  adsorvidas sobre a superfície de Pt, novamente observando uma diminuição na atividade catalítica quando na presença de cátions pequenos.

Contudo, Stoffelsma *et al.* [121] observaram que para a reação de oxidação de uma monocamada de CO adsorvido, a presença de interações não-covalentes promove uma

antecipação do potencial de oxidação. Apesar das interações não-covalentes, de fato, promoverem um bloqueio interfacial, o processo de oxidação do CO adsorvido requer a formação de espécies oxigenadas, sendo que a interação com os cátions presentes na dupla-camada acabam por estimular a formação de  $\text{OH}_{\text{ads}}$  em potenciais inferiores quando na presença de  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Be}^{2+}$  [121]. Portanto, a oxidação do CO acontece de forma mais efetiva em potenciais inferiores quando na presença de cátions com alta densidade de carga.

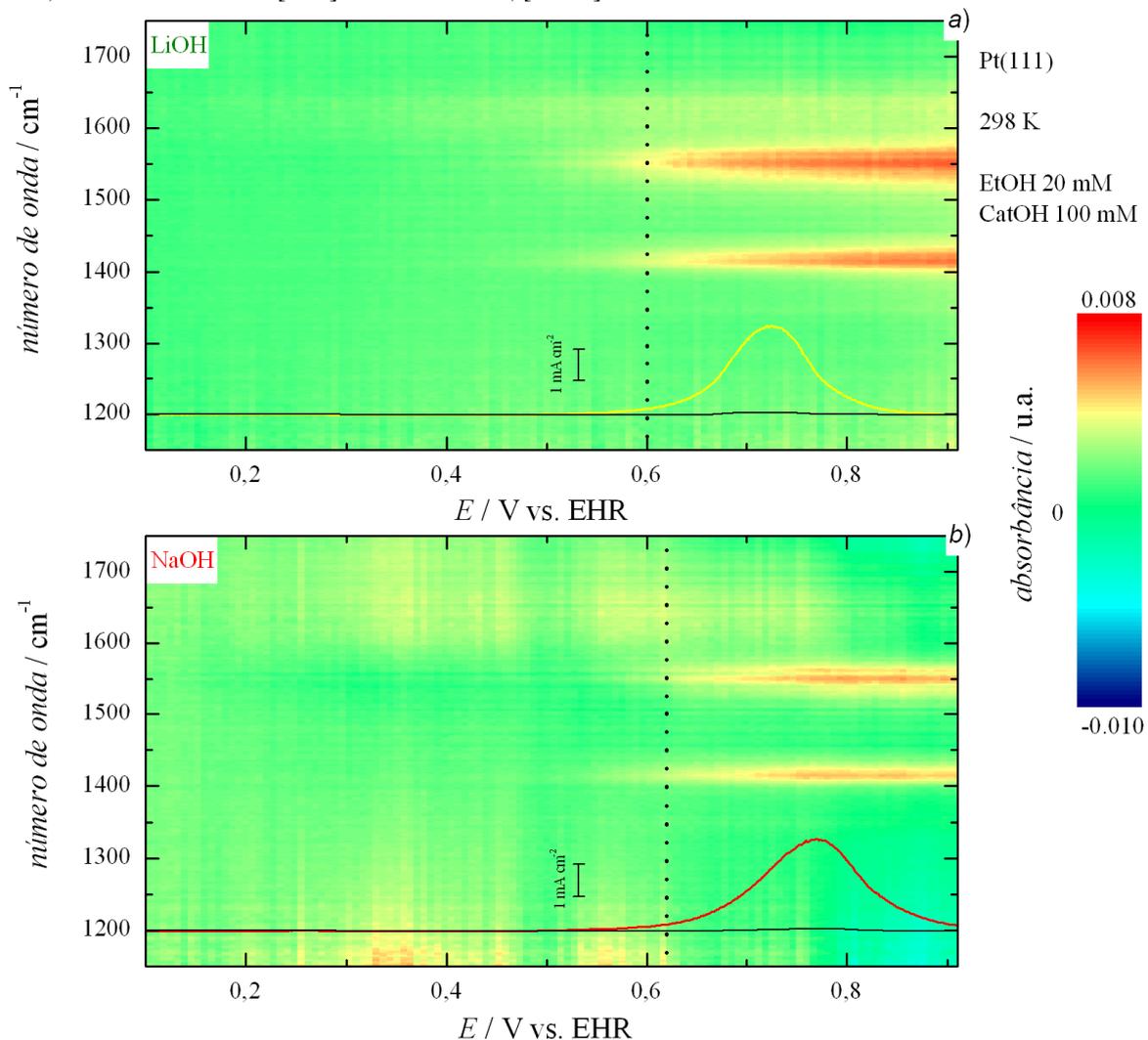
Outro exemplo de como as interações não-covalentes podem alterar a reatividade de uma determinada molécula, Sitta *et al.* [122] observaram o mesmo efeito de bloqueio interfacial na presença de  $\text{Li}^+$  durante a oxidação de etileno glicol em Pt policristalina. Além disto, por meio de experimentos de FTIR, os autores observaram que a relação dos produtos da oxidação era dependente do cátion presente, mostrando a importância dos sítios ativos na competição entre rotas de oxidação paralelas. Tendo em vista que poucos exemplos do efeito das interações não-covalentes sobre a reação de oxidação de álcoois são apresentados na literatura, mais especificamente nenhum de etanol, foi decidido então explorar este aspecto da ROE em meio alcalino. Os resultados de voltametria cíclica em Pt(111) para diversas concentrações de etanol na presença de  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  são apresentadas na Figura 5.1.

Figura 5.1 – Curvas de voltametria cíclica em superfície de Pt(111) para a oxidação de etanol em diversas concentrações de álcool distintas nas presenças de  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$ . (a) – (d) concentração de etanol variando entre 1, 5, 10 e 50  $\text{mmol L}^{-1}$ . No quadro (a) é possível observar o perfil da voltametria cíclica da Pt(111) na ausência de etanol para ambos os cátions empregados. Velocidade de varredura =  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e  $T = 298 \text{ K}$ .



Pode ser observado o perfil voltamétrico típico de Pt(111) em meio alcalino [71-74], destacando-se a antecipação da corrente associada com a formação de OH superficial por volta de 0,65 V vs. EHR, quando na presença de  $\text{Li}^+$  em solução. Este resultado demonstra tanto a limpeza do conjunto experimental utilizado, como a qualidade do monocristal empregado no estudo. Já quando observamos o perfil de oxidação do etanol, independente da sua concentração utilizada, é clara a antecipação de potencial do início da reação quando na presença de  $\text{Li}^+$ . Além disto, como o pico de oxidação da varredura de volta aparece na mesma posição que da varredura de ida, este fato sugere que os processos que estão ocorrendo na superfície do eletrodo são altamente reversíveis.

Figura 5.2 – Curvas de voltametria linear de infravermelho (VIR) em superfície de Pt(111) para a oxidação de etanol na presença de  $\text{Li}^+$  (a) e  $\text{Na}^+$  (b) a  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . As curvas em amarelo e vermelho representam a corrente de oxidação de etanol obtida pela subtração da corrente voltamétrica na presença de etanol com a na ausência de álcool, obtidas a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .  $[\text{OH}] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{EtOH}] = 20 \text{ m mol L}^{-1}$  e  $T = 298 \text{ K}$ .



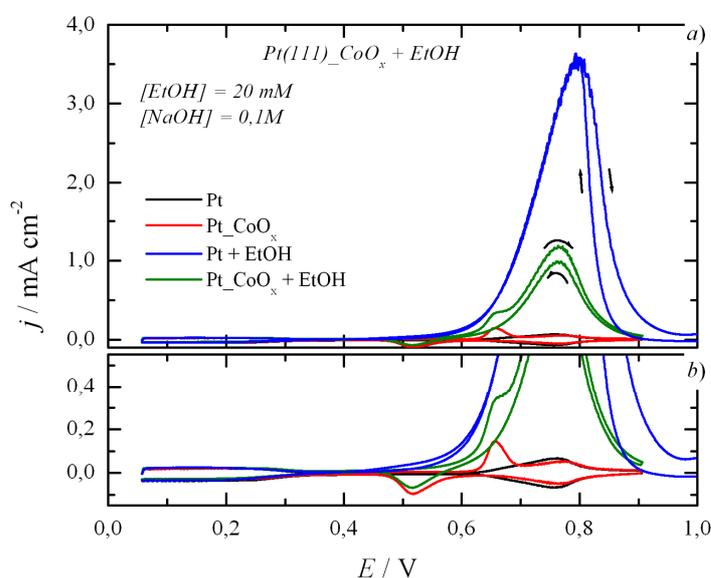
Ao contrário do que observado na literatura para metanol, a presença de  $\text{Li}^+$  durante a oxidação de etanol claramente ajuda a cinética do processo, diminuindo o sobrepotencial para a reação. Entretanto, como o perfil das curvas de oxidação em  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$  é muito próximo para os dois cátions, este fato indica que nenhuma variação no mecanismo de reação está ocorrendo. Para confirmar este fato foram realizadas voltametrias de infravermelho (VIR), ou seja, experimentos de FTIR em configuração de camada fina acompanhado da varredura do potencial a  $1 \text{ mVs}^{-1}$ . Os resultados destes experimentos estão mostrados na Figura 5.2.

Como pode ser observado nos espectros de infravermelho da Figura 5.2, o produto de oxidação de etanol na presença de  $\text{Li}^+$  é igual ao observado para a solução contendo  $\text{Na}^+$ . Como não foi observada a formação de nenhuma banda de absorção acima de  $1800 \text{ cm}^{-1}$ , mas apenas as bandas centradas em  $1550$  e  $1415 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato ( $\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$ ) [123, 124], é possível concluir que apenas acetato está sendo produzido pela oxidação de etanol em meio alcalino em Pt(111). Desta forma, como em ambos os eletrólitos o produto de reação é o mesmo, comprovando que, de fato, nenhuma alteração do mecanismo de oxidação do etanol acontece em decorrência da presença de distintos cátions alcalinos, fica evidente apenas a antecipação e a maior da produção de acetato na presença de lítio.

Apesar dos resultados até agora mostrarem que apenas acetato está sendo produzido durante a ROE em Pt(111) em meio alcalino, o efeito do aumento da atividade na presença de  $\text{Li}^+$  está em franco contraste com os resultados mostrados na literatura para metanol e etileno glicol [74, 122], apesar de que no caso do etileno glicol os experimentos foram efetuados em eletrodos de Pt policristalina. Uma justificativa para o aumento de atividade seria a antecipação da oxidação de CO em meio alcalino na presença de  $\text{Li}^+$  [121]. Todavia, os resultados de VIR (Fig. 5.2) não apresentam nenhuma evidência da formação de CO que possa estar ligada a esta antecipação da oxidação de etanol e dar origem a promoção por  $\text{Li}^+$ . Os resultados apresentados na Figura 5.1 e também na literatura [74] demonstram uma antecipação na formação de OH adsorvido sobre a Pt quando na presença de  $\text{Li}^+$ . Assim, pode se especular que a formação de OH em potenciais ligeiramente inferiores favoreça a conversão do etanol em acetato, uma vez que é necessária a inserção de mais um átomo de oxigênio. Como nos experimentos da Figura 5.1 não fica claro o real papel destas espécies OH sobre a reação de oxidação, se elas agem de forma similar a reação de oxidação do CO (etapa de Langmuir-Hinshelwood como comentada no capítulo anterior), ou se servem apenas de âncora para atrair os cátions à superfície. Portanto, de forma a explorar melhor o efeito da

presença de OH, foram realizados experimentos modificando a superfície de Pt(111) com clusters de óxido de metais 3d ( $\text{MO}_x$ ), ressaltando que estudos recentes na literatura demonstram a capacidade destes clusters de promover efetivamente a formação de OH em potenciais inferiores ao observado para a superfície limpa [72, 73]. Foram testados tanto clusters de  $\text{CoO}_x$  e  $\text{NiO}_x$ , sendo obtido os mesmos resultados sobre a oxidação de etanol em ambos sistemas. Desta forma apenas os resultados referentes a óxido de Co estão mostrados na Figura 5.3.

Figura 5.3 – Curvas de voltametria cíclica em superfície de Pt(111) modificada com clusters de  $\text{CoO}_x$  (a) para a oxidação de etanol ( $20 \text{ mmol L}^{-1}$ ). A figura em (b) apresenta a ampliação de escala para melhor visualização dos resultados em baixas densidades de corrente. Velocidade de varredura =  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e  $T = 298 \text{ K}$ .



Pode-se observar a presença do cluster de metal 3d, relacionado ao surgimento de um pré-pico de oxidação em potenciais em torno de 0,65 V, e o correspondente processo de redução dos OH formados perto de 0,5 V, de forma similar ao observado na literatura para eletrólito sem álcool [72]. Comparando o perfil de oxidação do álcool para este sistema com a superfície limpa, é notável a diminuição na densidade de corrente de pico quando a superfície contém os clusters de cobalto, destacando ainda que a formação de OH sobre estes óxidos continua ocorrer de maneira paralela à oxidação de etanol. Como o perfil do pico de oxidação também não apresenta outras distorções, é evidente que estes óxidos 3d causam apenas bloqueio dos sítios superficiais. Desta forma, pela análise dos resultados da Figura 5.3 fica claro que, a formação de espécies OH, em potenciais inferiores ao observado para Pt pura, não promovem aumento da cinética da ROE, indicando que o efeito da promoção por  $\text{Li}^+$  não está relacionado a reação deste OH superficial com o etanol, ou algum intermediário de

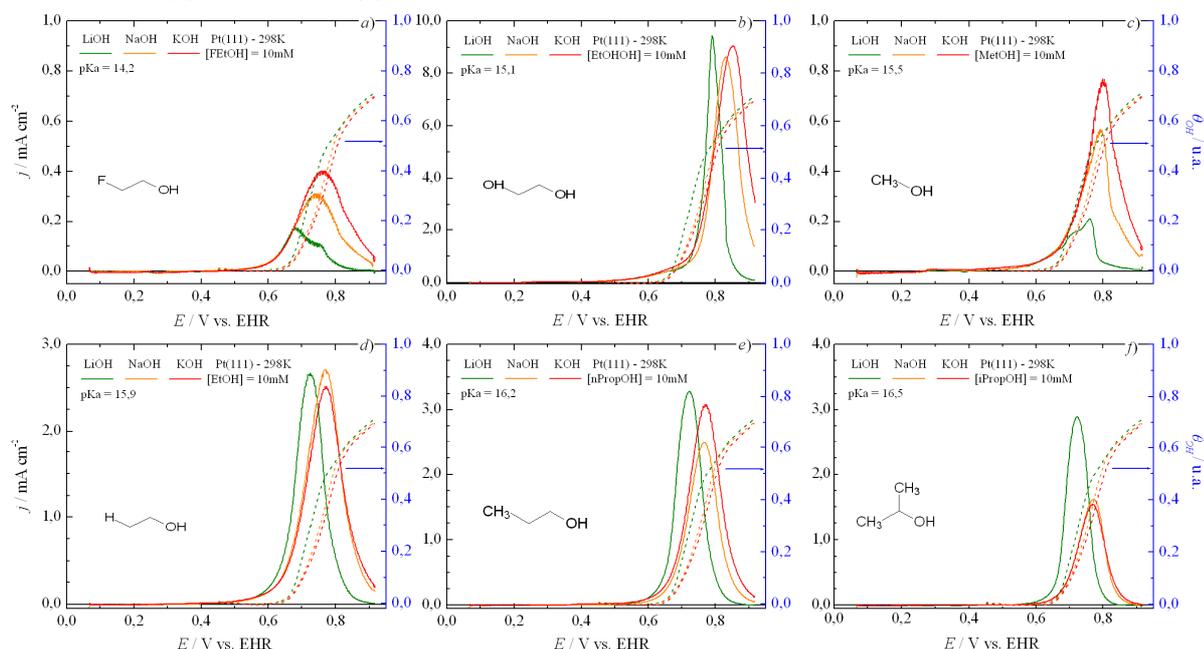
reação. Portanto, outro efeito decorrente da combinação das interações não-covalentes entre o cátion, hidróxido superficial e o etanol é o responsável pelos efeitos observados na Figura 5.1, e o bloqueio interfacial observado para metanol e etileno glicol [74, 122].

Desta forma, se observarmos que cada grupo funcional OH possui uma característica de acidez dependente dos demais grupos ligados ao esqueleto de carbono da molécula de álcool [69], quando comparamos a constante de acidez ( $pK_a$ ) do metanol (15,5), etileno glicol (15,1) e etanol (15,9) frente à água ( $pK_a = pK_w + p[H_2O] = 15,7$ ) é possível notar que o valor de  $pK_a$  do etanol se encontra logo acima do valor do solvente, enquanto que os valores do etileno glicol e do metanol são menores que o da água, indicando sistemas mais ácidos que o solvente. Tendo isto em mente, foi decidido explorar a acidez do grupo OH frente ao efeito dos cátions na reação de oxidação de diferentes álcoois. As moléculas de álcool foram escolhidas de forma a manter uma maior proximidade estrutural ao etanol possível, contendo, no entanto, outros grupos funcionais de forma a induzir efeitos eletrônicos em direções opostas e variar, assim, o  $pK_a$  do correspondente álcool. Na Figura 5.4 mostram-se os resultados de voltametria cíclica da oxidação de 2-fluoretanol, etileno glicol, metanol, etanol, 1-propanol e 2-propanol em soluções contendo  $Li^+$ ,  $Na^+$  ou  $K^+$ . Estes álcoois foram escolhidos de forma a possibilitar uma ampla faixa de  $pK_a$  de estudo (duas ordens de magnitude). Em conjunto também estão graficados os valores do recobrimento superficial por OH determinado a partir da integração da curva de voltametria cíclica de Pt(111), obtida apenas no eletrólito suporte, considerando que a carga da monocamada para esta superfície de Pt é de aproximadamente  $241 \mu C cm^{-2}$  [74].

Nota-se na Figura 5.4a–f, que de fato a acidez do álcool está influenciando o efeito do cátion alcalino. Se observarmos apenas as curvas de a–c, contendo apenas os álcoois com  $pK_a$  inferior ao da água, é nítida a ausência da promoção catalítica pelo  $Li^+$ . Apesar de o etileno glicol mostrar um ligeiro efeito de promoção por  $Li^+$  em potenciais superiores a 0,75 V vs. EHR, na mesma faixa de potencial onde é observada a promoção por  $Li^+$  nos outros álcoois não é possível destacar nenhum efeito sobre a oxidação desta molécula. Contudo, como o etileno glicol é de fato um diol, a presença de um segundo grupo OH na molécula pode ter algum efeito adicional sobre a interação com os cátions. Assim, para os álcoois com  $pK_a$  inferior a 15,7 observa-se claramente uma continuação da reação de oxidação em potenciais mais positivos quando a densidade de carga do cátion presente em solução é diminuída, ou seja, quando mudamos de  $Li^+$  para  $K^+$ . Se calcularmos a carga de oxidação sobre as curvas voltamétricas fica claro o aumento da quantidade de eletricidade gerada quando na presença de  $K^+$  frente ao  $Li^+$  para os álcoois 2-fluoretanol, etileno glicol e metanol.

Por outro lado, quando se compara os álcoois menos ácidos que a água, ou seja, com valores de  $pK_a$  superiores ao da água, a presença de  $Li^+$  promove uma diminuição no potencial de início de oxidação, sendo que este efeito de promoção é extremamente significativo para o caso do 2-propanol. É importante salientar que, apesar das curvas de recobrimento superficial por OH seguirem uma tendência de atividade com a variação do cátion, similar ao observado nas curvas d-f da Figura 5.4, a faixa de potencial onde a promoção da oxidação por  $Li^+$  ocorre é mais negativa do que a observada para a formação de OH na superfície. Este fato pode sugerir que, o efeito de aumento na atividade da reação de oxidação (antecipação do potencial de início da oxidação) não seja diretamente dependente da cobertura de OH na superfície, no sentido de que não há necessidade da presença de OH na superfície para que a reação de oxidação do álcool ocorra, corroborando os resultados da Figura 5.3. Entretanto, se observamos o potencial de pico para todas as reações apresentadas na Figura 5.4, é notável a correspondência com o recobrimento por OH. Ou seja, quando o recobrimento se aproxima de 40% da superfície, a corrente de oxidação começa a diminuir monotonicamente até quase se extinguir em potenciais bastante positivos. Contudo, mesmo que os resultados sugiram que as espécies oxigenadas servem apenas de inibidor de atividade, não se pode descartar o seu papel em atrair os cátions presentes na interface, aproximando-se da superfície do metal.

Figura 5.4 – Curvas de voltametria linear em superfície de Pt(111) para a oxidação de diversos álcoois na presença de Li, Na e K. (a) 2-fluoretanol, (b) etileno glicol, (c) metanol, (d) etanol, (e) 1-propanol e (f) 2-propanol. Todos os álcoois empregados na concentração de  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ . Também está mostrado o perfil de evolução do recobrimento de OH superficial em função do potencial do eletrodo (linhas tracejadas). Velocidade de varredura =  $50 \text{ mV s}^{-1}$  e  $T = 298 \text{ K}$ .



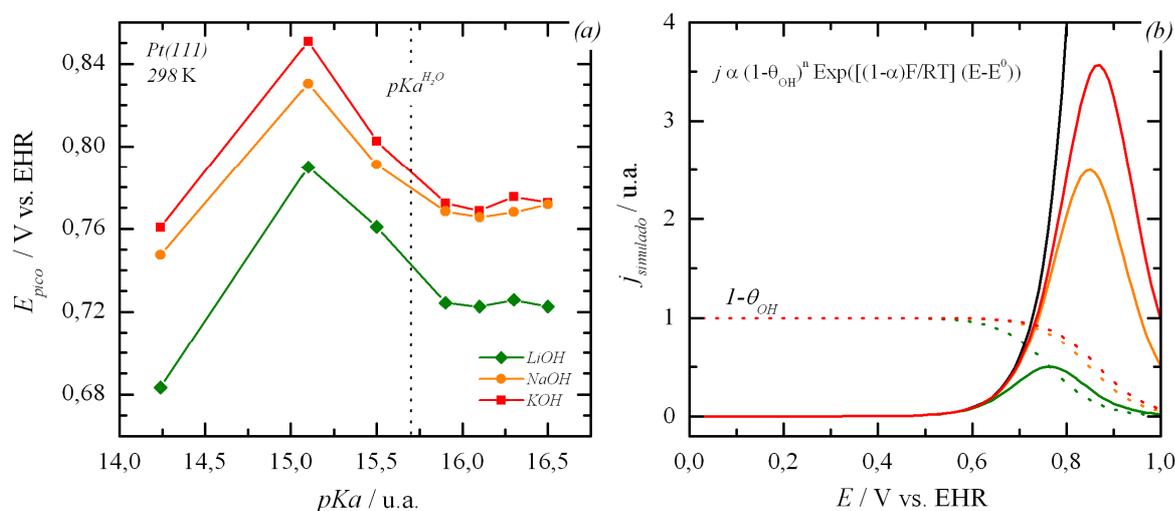
Como são as espécies de OH que interagem de maneira não-covalente com os cátions alcalinos [72, 74], de maneira similar, seria de se esperar que o grupo OH do álcool vá interagir de algum modo com estas espécies, possivelmente formando uma interação fraca, que poderia ser pensada também como uma interação não-covalente. Assim, uma hipótese, que pode ser formulada, contempla um cenário onde o próprio álcool, ao se adsorver na superfície, atrai os cátions por esta interação não-covalente, e de forma similar ao observado para a interação OH-cátion, favorece a adsorção do álcool em potenciais mais negativos. Porém, como é plausível que diversos ânions hidroxila também estejam presentes na dupla camada, dependendo da força de interação álcool/alcóxido-cátion e água/hidroxila-cátion, este balanço de forças pode favorecer ou não a adsorção do álcool frente à água. Uma maneira de avaliar as forças relativas destas interações seria realizar a comparação da acidez destas espécies.

Considerando que, em meio aquoso, a estabilidade de um dado ânion orgânico é primariamente ditada pela sua facilidade em redistribuir a carga negativa, alcóxidos mais estáveis terão uma menor densidade de carga e, por consequência, sua interação com espécies catiônicas como próton ou cátions alcalinos será mais fraca. Por outro lado, alcóxidos que não são tão eficazes em redistribuir esta carga negativa tenderão a interagir de forma mais forte com prótons ou os demais cátions. Portanto, quando um álcool for mais ácido que a água, ou seja,  $pK_a$  inferior ao da água, é de se esperar que alcóxido seja um ânion mais estável que a hidroxila. Quando este balanço ocorre sobre a superfície de um metal, próximo ao potencial onde estas espécies podem se adsorver, o alcóxido gerado interagirá mais fracamente com os cátions alcalinos que o OH, fazendo com que estas espécies hidroxila sofram uma maior influência das interações não-covalentes que o alcóxido. Entretanto, quando o  $pK_a$  do álcool for superior ao da água, ou seja, quando o álcool for menos ácido que a água, este balanço de força com os cátions será deslocado em favor da interação não-covalente álcool-cátion. Portanto, esta seria uma explicação do porque diferentes álcoois com diferentes características de acidez apresentam promoção de atividade na presença de  $Li^+$ , um cátion com densidade de carga superior que  $Na^+$  ou  $K^+$ , e que deverá interagir de forma muito mais forte não-covalentemente.

Por fim, apesar de observarmos este balanço de forças relativamente complexo entre as diferentes espécies durante a adsorção dos diversos álcoois, é notável que, em potenciais mais elevados, a região de desativação ainda siga a tendência tradicional de bloqueio interfacial mostrada por Strmcnik *et al.* [74]. De forma a visualizar melhor esta tendência, foi

construída a Figura 5.5, mostrando o potencial de pico para a oxidação de cada álcool em função de seu valor de  $pKa$  correspondente. Mesmo observando que cada álcool, com sua acidez característica, apresenta efeitos de promoção catalítica distintos, o bloqueio superficial está presente independente de haver um aumento da cinética de oxidação. De forma a explicar o porquê, para todos os álcoois, o potencial de pico é sempre menor para  $Li^+$ , e aumenta na sequência de  $Na^+$  e  $K^+$ , é importante destacar que o processo de desativação da oxidação do álcool se dá pela falta de sítios superficiais disponíveis tanto a adsorção do álcool quanto das espécies que auxiliam sua oxidação. Assim, mesmo que a curva de ativação seja a mesma para cada álcool, independentemente do cátion, é clara a formação de espécies oxigenadas em potenciais mais negativos na presença de lítio que de potássio. Este efeito da combinação de um processo de ativação fixa com outro processo de desativação dependente da natureza do cátion está demonstrado na Figura 5.5b.

Figura 5.5 – Correlação entre potencial de pico e os valores de  $pKa$  dos diversos álcoois estudados(a). Estes valores foram obtidos a partir dos resultados mostrados na Figura 5.4. Perfil de voltametria simulada (b) levando em consideração um processo de ativação constante e outro de desativação variável de forma a simular o efeito de variação da cobertura de OH devido ao efeito de cátion sobre a cinética de oxidação de álcoois.



Assim, os resultados obtidos indicam diversos pontos importantes a respeito da cinética da oxidação de álcoois. Primeiro, a natureza do álcool influencia em como interações não-covalentes irão afetar a atividade catalítica final observada. Segundo, pelos resultados, é possível sugerir que a presença de espécies oxigenadas na superfície atua como competidora, seja pela interação com os cátions presentes na dupla camada ou por sítios superficiais necessários a adsorção do álcool e sua consequente oxidação. Em terceiro lugar, independente de ocorrer algum tipo de promoção catalítica decorrente de interações não-covalentes entre álcool-cátion, o processo de bloqueio superficial sempre estará presente em potenciais mais

positivos. Portanto, no caso de haver uma promoção catalítica pela presença de lítio, sua forte interação com os OH presentes na superfície, em altos potenciais, irá levar a um bloqueio da interface que superará o ganho de atividade inicial, desativando a reação em potenciais menos negativos do que quando comparado com outro cátion maior.

Apesar do pKa dos álcoois ter um papel decisivo na determinação da ocorrência de uma promoção catalítica decorrente de interações não-covalentes, não fica claro a existência de uma correlação entre atividade (corrente de pico, por exemplo), ou potencial de início de reação, com a acidez do respectivo álcool. Kwon *et al.* [125] sugeriram uma relação do tipo Hammett para explicar a tendência de potencial de início de oxidação para diversos polióis em eletrodo de ouro em meio alcalino. Porém, este tipo de correlação não foi observado em nossos experimentos com álcoois simples. Desta forma, foi realizado cálculos Quanto-Mecânicos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (*DFT* - do inglês *Density Functional Theory*) de forma a obter informação a respeito dos orbitais de fronteira dos álcoois estudados, e assim, ser possível avaliar se algum tipo de correlação pode ser extraída.

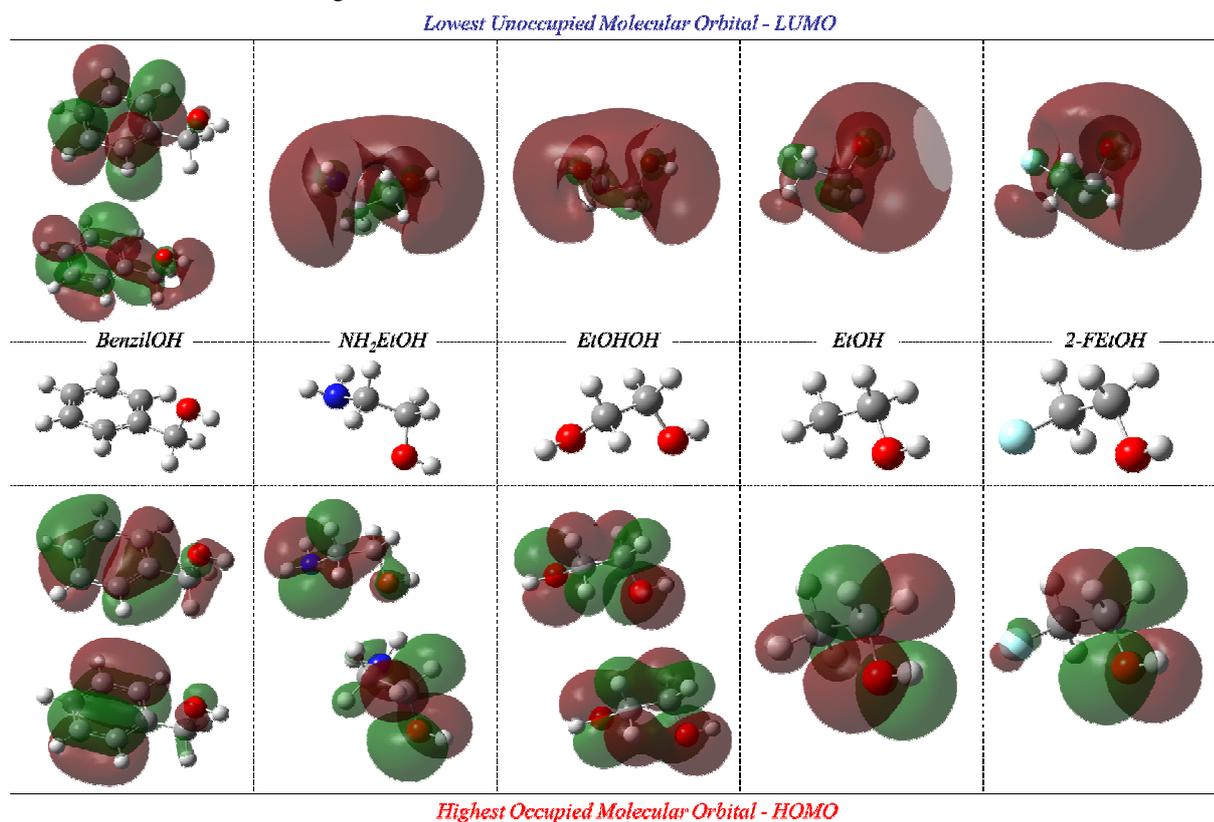
## 5.2 Correlação entre Orbitais de Fronteira e a Adsorção de Álcoois

Conforme observado nos resultados da seção anterior, não é possível determinar uma correlação clara entre os potenciais da oxidação dos diversos álcoois com suas propriedades de acidez em meio aquoso. Apesar de plausível esperar maior reatividade das espécies alcóxido para o início da oxidação de álcoois em meio alcalino, a proposta de Kwon *et al.* [125] falha ao considerar que todas as espécies possuem energia de adsorção fixa, onde apenas variações na concentração do alcóxido seriam responsáveis pelos distintos potenciais de início da oxidação. Esta hipótese de energia de adsorção constante pode ser válida no contexto de polióis, como observado na literatura [125], sendo, no entanto, uma primeira aproximação muito genérica para ser empregada aos diferentes álcoois simples. Desta forma, é importante entender quais são as propriedades moleculares dos álcoois que podem ser responsáveis pela diferença de atividade observada experimentalmente (Fig. 5.4).

Considerando que a Teoria dos Orbitais de Fronteira pode fornecer algumas informações relevantes a respeito da reatividade de espécies orgânicas, utilizaram-se cálculos *DFT* para determinar justamente a energia dos níveis HOMO e LUMO, bem como para determinar a densidade eletrônica destes orbitais de fronteira. Na Figura 5.6, mostra-se o desenho dos orbitais HOMO (imagens no quadro inferior) e LUMO (imagens no quadro superior) para alguns álcoois selecionados (mostrados no centro). Ao se observar a

localização dos elétrons mais energéticos nos diferentes álcoois, é surpreendente notar que a porção  $\text{CH}_2\text{OH}$  das diferentes moléculas é a que representa uma maior localização da densidade eletrônica, onde apenas para o álcool benzílico, a densidade eletrônica do HOMO está majoritariamente localizada sobre o anel aromático. De forma similar, é possível destacar que os estados com maior energia não preenchidos (LUMO), apresentam uma densidade eletrônica virtual localizada sobre o hidrogênio do grupo hidroxila para a maioria dos álcoois, novamente destacando-se que apenas o álcool que contém o anel benzílico apresenta a densidade eletrônica do LUMO sobre o anel aromático. Portanto, estes resultados sugerem que no processo de adsorção, a região da molécula a interagir primeiro com a superfície será onde os orbitais HOMO e LUMO estão localizados.

Figura 5.6 – Densidade eletrônica dos orbitais HOMO (quadro inferior) e LUMO (quadro superior) para alguns álcoois selecionados. A multiplicidade de densidade eletrônica indica que os níveis de energia são degenerados. Os átomos em cinza representam o carbono, vermelho o oxigênio, azul escuro o nitrogênio, azul claro o flúor e em branco os átomos de hidrogênio.

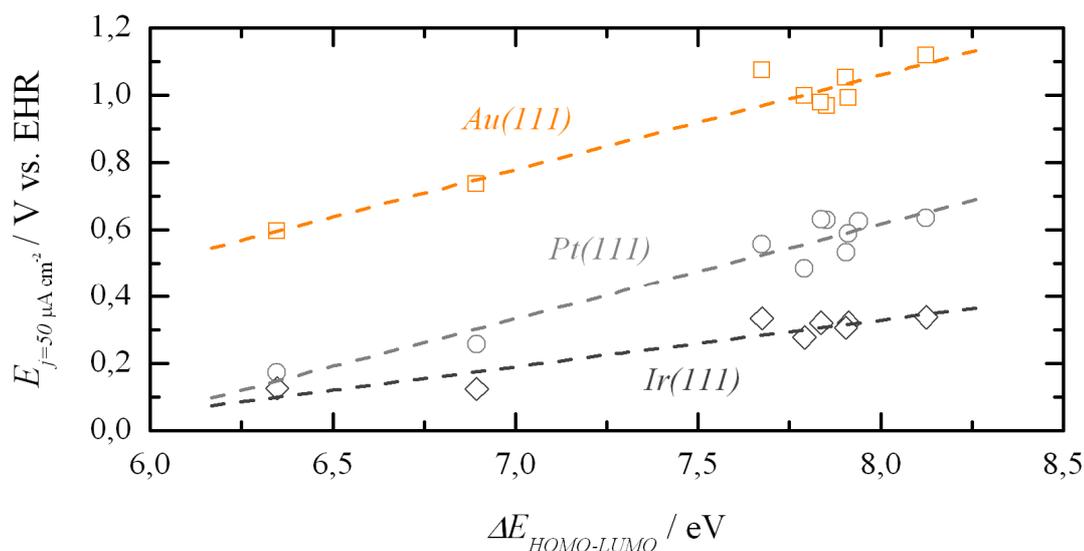


Esta observação pode ser corroborada por estudos da literatura [63], onde a adsorção de uma série de álcoois primários simples foi estudada utilizando EELS vibracional. Os autores demonstram que para a maioria dos álcoois sua adsorção se dá pela interação do átomo de oxigênio com a superfície, fato que pode ser esperado observando a maior

densidade eletrônica justamente sobre átomo de oxigênio do grupo hidroxila. Mais ainda, este resultado indicaria que o átomo de hidrogênio ligado ao carbono da hidroxila (hidrogênio beta) também teria uma interação com a superfície de maneira mais efetiva que o hidrogênio ligado no segundo carbono, fato que explicaria o porquê o etanol, por exemplo, tende a formar acetaldeído muito mais facilmente do que promover a quebra da ligação C-C.

Sendo assim, outro ponto importante a ser explorado é se a posição energética dos orbitais de fronteira pode servir como algum parâmetro de correlação entre a reatividade dos diferentes álcoois. Para tanto foi construída a Figura 5.7, que evidencia o potencial de início da oxidação experimental, medido na corrente de oxidação de  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ , em função da diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO determinada pelos cálculos DFT, para os diversos álcoois estudados em Pt, Ir e Au (111).

Figura 5.7 – Correlação entre potencial de início da reação versus diferença de energia entre os estados HOMO e LUMO como determinado pelos cálculos DFT em três superfícies distintas. Os valores de potencial início foram obtidos medindo-se o potencial da curva de oxidação quando a densidade de corrente atingia  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ , determinado em NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . As linhas tracejadas servem como um guia apenas.



A correlação obtida na Figura 5.7 é altamente satisfatória, considerando que a mesma tendência é observada para três metais distintos. Esta tendência vai de encontro com os fundamentos da teoria dos orbitais moleculares e da teoria dos orbitais de fronteira, onde, devido à interação de um adsorbato com uma superfície metálica necessariamente envolver tanto os níveis ocupados quanto os níveis desocupados, para uma mesma superfície, quanto menor for a diferença de energia entre os orbitais de fronteira para a molécula adsorbente, mais efetiva será a interação com os estados do metal em torno da energia de Fermi.

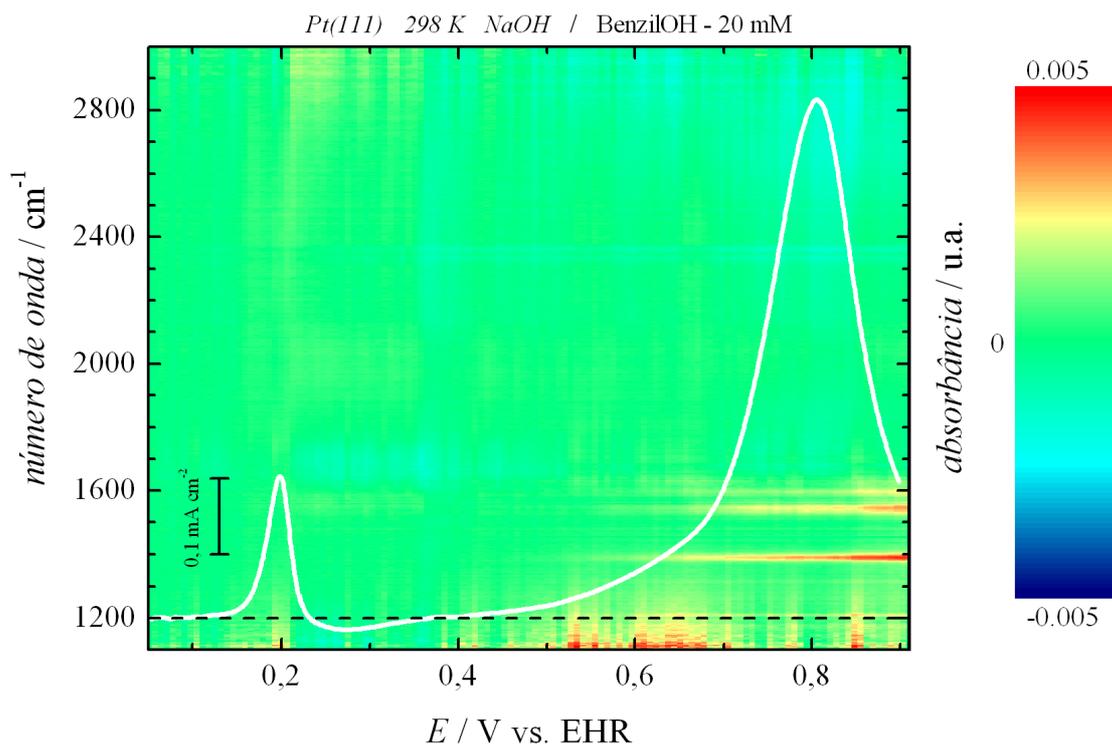
Outro ponto de destaque é o valor do potencial de início da oxidação do mesmo álcool para os distintos metais, notando-se que para todos os álcoois, a superfície de Ir(111) apresenta potenciais de início da oxidação mais negativos do que observado para Pt(111), que por sua vez é mais negativo do que observado para o eletrodo de Au(111). Este fato pode ser diretamente relacionado à energia de adsorção de espécies oxigenadas nestes metais, como determinado por Karlberg *et al.* [116], destacando-se que a superfície de Ir possui uma energia de adsorção de OH e H<sub>2</sub>O superior aos valores calculados para Pt e Au. Sendo assim, os valores mostrados na literatura reforçam a observação de que o metal Ir é mais oxofílico que a Pt e por consequência, muito mais que o Au (o metal menos oxofílico). Portanto, por estes resultados demonstra-se claramente que tanto as propriedades de oxofilicidade da superfície metálica, como a diferença de energia entre os orbitais de fronteira do álcool são parâmetros essenciais na determinação do potencial de início da oxidação do respectivo álcool, e consequentemente, sua reatividade.

Por fim, cabe destacar como a determinação da densidade eletrônica é fundamental para entender a reatividade das espécies. Ao lembrarmos que, para o álcool benzílico, os estados HOMO e LUMO não estavam localizados na porção CH<sub>2</sub>OH desta molécula, mas sim sobre o anel aromático, se observarmos os resultados da voltametria de infravermelho durante a oxidação desta espécie, mostrada na Figura 5.8, nota-se que dois processos de oxidação/adsorção estão ocorrendo, podendo ser diretamente relacionados à localização dos elétrons neste álcool. O primeiro pico observado em 0,2 V vs. EHR é relacionado à adsorção irreversível do álcool benzílico na superfície de Pt(111), já que experimentos de ciclagem até 0,4 V (não mostrado) mostram que após o primeiro ciclo voltamétrico a superfície está altamente bloqueada.

Também é possível observar que, após a adsorção do álcool benzílico, nenhuma espécie nova é formada (por volta de 0,2 V), o que é evidenciado pela ausência de bandas de absorção nesta região de potencial. Por outro lado, o segundo pico de oxidação é claramente acompanhado pela formação de conjuntos de bandas na região entre 1300 e 1600 cm<sup>-1</sup>, associadas aos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo carboxilato, bem como vibrações associadas ao anel aromático [123, 124]. Como não é observada nenhuma variação do centro destas bandas com o potencial, e a razão de intensidade também se mantém constante, é possível atribuir que a espécie produzida é o benzoato. Assim, como o orbital HOMO do álcool benzílico tem sua densidade eletrônica sobre o anel benzílico, pode-se atribuir o primeiro pico da voltametria à sua adsorção pelo anel aromático, ao invés de pelo lado contendo oxigênio. Por consequência, com o aumento do potencial do eletrodo é possível

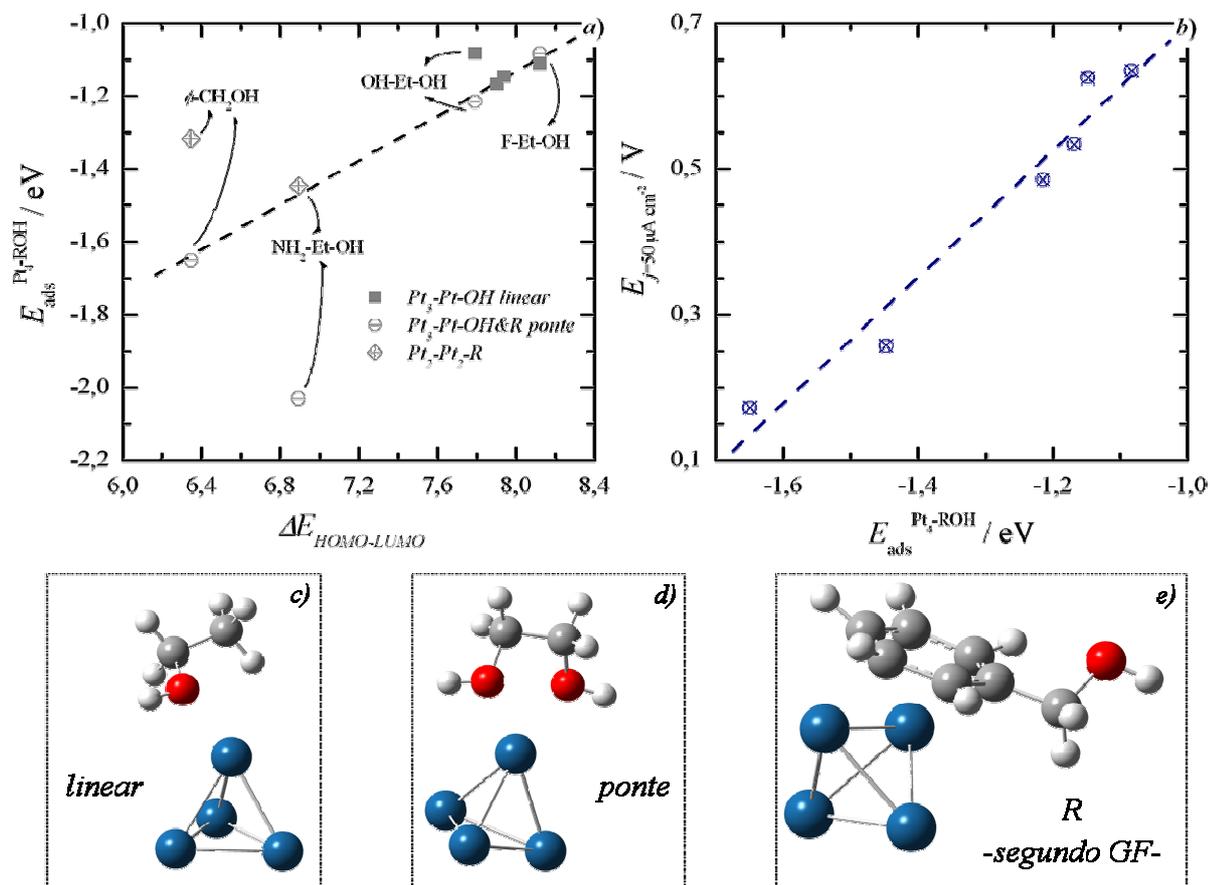
atingir níveis energéticos superficiais suficientes para que a interação com a porção  $\text{CH}_2\text{OH}$  seja efetiva, fazendo com que a oxidação desta parte da molécula aconteça e produzindo o respectivo carboxilato.

Figura 5.8 – Voltametria linear de infravermelho (VIR) durante a adsorção e oxidação de álcool benzílico em Pt(111) a  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . A curva em branco representa a corrente de oxidação de álcool benzílico obtida pela subtração da corrente voltamétrica na presença de álcool benzílico pela na ausência de álcool, obtidas a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .  $[\text{OH}^-] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{BenzilOH}] = 20 \text{ m mol L}^{-1}$  e  $T = 298 \text{ K}$ .



Como comentado até aqui, tanto o efeito dos cátions, quanto a correlação entre potencial de início de oxidação e a diferença de energia HOMO-LUMO dos álcoois (Fig. 5.7) apontam para a importância do processo de adsorção destes álcoois. Neste sentido, de forma a entender o porquê uma descrição de reatividade baseada apenas nas propriedades moleculares dos reagentes apresenta resultados satisfatórios, foram calculadas as energias de adsorção de alguns álcoois selecionados sobre clusters de Pt. Mesmo considerando que a comparação da reatividade de um cluster de 4 átomos e a de uma superfície estendida é limitada, este tipo de sistema se apresenta como um ponto de partida mais simples para a execução dos cálculos, além de ser mais próximo de sistemas catalíticos reais, as nanopartículas. As energias obtidas foram comparadas com os valores de diferença de energia HOMO-LUMO de cada álcool, sendo que os resultados estão mostrados na Figura 5.9.

Figura 5.9 – Correlação entre energia de adsorção de alguns álcoois selecionados sobre clusters de Pt (a), e correlação entre potencial de início de oxidação experimental com as respectivas energias de adsorção calculadas (b). Em (c), (d) e (e) mostra-se os tipos de adsorção considerados, destacando que as diferentes formas de adsorção representam os mínimos locais encontrados durante os cálculos. Para ilustrar os tipos de adsorção foram utilizados as moléculas de etanol (c), etileno glicol (d) e álcool benzílico (e). A escala de cor para cada átomo é igual à descrita na Figura 5.6, destacando apenas os átomos de Pt representados em azul.



Pode se observar uma ótima correlação entre os valores de energia de adsorção e a respectiva diferença de energia entre os orbitais de fronteira de cada álcool, indicando que a tendência de reatividade prevista pelo valor dos níveis HOMO e LUMO é um reflexo da energia de adsorção daquele determinado composto. Apenas para ilustrar a discussão, a Figura 5.9b mostra a correlação entre os potenciais de início de oxidação experimentais e os valores de energia de adsorção calculados, que evidencia uma excelente correlação entre as duas grandezas. Outro aspecto relevante é a existência de diversos modos de adsorção, destacando-se que a ocorrência de adsorção por ponte, caracterizada pela interação entre os grupos OH e o outro grupo funcional presente no segundo carbono com o mesmo átomo de Pt, favorece o processo de adsorção para a maioria dos álcoois, exceto para o 2-fluoretanol. Este resultado indica que mesmo que o átomo de flúor possua uma densidade de carga

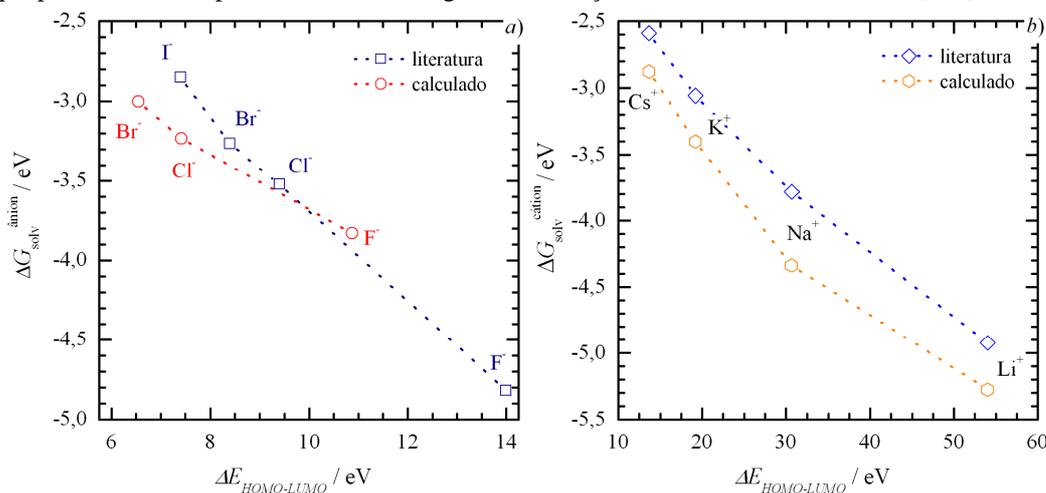
localizada superior que a observada para o grupo hidroxila, a interação com a superfície não está descrita puramente por efeitos eletrostáticos, mas sim pela superposição dos níveis eletrônicos de fronteira, como ilustrados na Figura 5.6.

É importante comentar que o processo de adsorção dos álcoois discutido acima não necessariamente assume algum tipo de adsorção específica. No entanto, tendo em vista que o processo de adsorção específica, classicamente discutido para a adsorção de ânions, é associado a uma forte interação entre a superfície e o adsorbato, sendo correlacionada com a energia de solvatação do respectivo ânion, a análise baseada em orbitais de fronteira também pode ser aplicada para este sistema, justamente por considerar esta forte ligação metal-ânion. De maneira simples, o processo de adsorção específica é usualmente associado a uma camada de solvatação menos compacta em torno do ânion, de forma a favorecer um contato direto entre o íon e a superfície. Desta forma, íons pequenos e com densidade de carga elevada, como o flúor, não apresentaria uma interação específica com a superfície, enquanto que para brometo ou iodeto, uma menor densidade de carga acarretaria em uma camada de solvatação parcial, permitindo assim a aproximação destes ânions com a superfície. Apesar deste tipo de análise também ser satisfatória quando aplicada na questão da adsorção de oxoânions, como  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  [126], ela é baseada fundamentalmente em considerações eletrostáticas. Considerando que o trabalho de Klopman [127] demonstra a validade dos argumentos puramente eletrostáticos apenas em sistemas que apresentam uma grande separação energética entre os orbitais de fronteira, é essencial entender qual a influência das considerações moleculares em sistemas eletroquímicos clássicos. Para tanto, de forma a simplificar a discussão, foram relacionadas as energias de solvatação dos ânions com a respectiva diferença de energia entre os estados HOMO e LUMO para a classe dos haletos, utilizando tanto os dados apresentados na literatura, como os calculados neste trabalho. De maneira similar aos ânions, também foi avaliada a correlação entre energia de solvatação e diferença HOMO-LUMO para os cátions alcalinos. Os resultados estão mostrados na Figura 5.10.

Pode ser observada uma tendência de diminuição da energia de solvatação com a diminuição na diferença de energia entre os orbitais de fronteira, tanto para os ânions quanto para os cátions, ressaltando-se que os valores de energia de solvatação calculados utilizando o modelo *PCM* estão próximos aos observados experimentalmente [128]. Também nota-se que os valores de diferença de energia HOMO-LUMO para os ânions também se encontram próximos aos obtidos pelo parâmetro de dureza química, como definido por Parr e Pearson [107]. Assim, como comentado, a ocorrência de adsorção específica geralmente é atribuída a

um processo de solvatação menos efetivo para aquele ânion. De modo similar ao observado para os álcoois, uma menor diferença de energia entre os orbitais de fronteira indicam uma interação mais favorável entre os ânions e a superfície, fato que segue a mesma tendência de diminuição na energia de solvatação encontrada na Figura 5.10a. Estes resultados também estão de acordo com a discussão realizada por Klopman [127], demonstrando que a análise baseada na diferença de energia entre os orbitais de fronteira é capaz de descrever a reatividade das espécies que irão se adsorver sobre a superfície catalítica de forma mais completa.

Figura 5.10 – Correlação entre energia de solvatação e diferença de energia HOMO-LUMO para os ânions da classe dos haletos (a) e para os cátions alcalinos (b). Os dados da literatura mostrados para os ânions foram obtidos das referências [128] (energia de solvatação) e [107] (estimado pelo parâmetro de dureza química), sendo que para os cátions apenas o valor de energia de solvatação foi utilizado da referência [128].



De forma complementar ao observado para os ânions, no caso dos cátions, apesar de não ser esperada nenhuma forma de adsorção na faixa de potencial estudada, a tendência de interação não-covalente com os grupos hidroxila também obedece à variação de energia HOMO-LUMO, ressaltando-se apenas que, neste caso, uma diminuição na diferença de energia dos orbitais de valência reduz a energia de solvatação, o que leva a uma menor energia de interação cátion-hidroxila. Este fato pode ser explicado dentro da classificação de Pearson para ácidos e bases de Lewis, onde ácidos duros, como o cátion Li, tem uma interação mais favorável com bases duras, como a água ou a hidroxila, do que o potássio que é um ácido menos duro. Desta forma, como o parâmetro de dureza absoluta, derivado por Parr e Pearson [107], reflete justamente a diferença de energia entre os orbitais de fronteira, a utilização deste parâmetro na descrição da tendência de solvatação dos cátions e dos ânions também se encaixa dentro da classificação duro-mole.

Por fim, apesar da correlação obtida para os álcoois não levar em consideração nenhum tipo de adsorção específica, os resultados obtidos para os ânions apontam para o fato de que não é necessário classificar a adsorção dos álcoois desta maneira, mas observando que a presença conjunta de ânions e do álcool (ou outras espécies) irá causar uma competição pelos sítios ativos, de forma a alterar a reatividade observada experimentalmente, indo de encontro com os resultados prévios na literatura [93, 126]. Portanto, o uso das propriedades moleculares na avaliação da reatividade de álcoois é mais do que justificável, além de ser estendida a outros sistemas que também envolvem adsorção superficial, como para o caso dos ânions.

Até aqui foram apresentados os resultados das interações não-covalentes entre os cátions alcalinos e diversos álcoois, destacando-se também que a sequência de reatividade observada experimentalmente pode ser descrita com sucesso, utilizando parâmetros moleculares da diferença de energia entre os orbitais de fronteira do respectivo álcool. As informações obtidas nestes estudos apontam para a importância do processo de adsorção dos álcoois sobre superfícies (111), sendo que, na seção a seguir, serão abordados os aspectos mecanísticos da reação de oxidação de álcoois.

### 5.3 Proposta de Mecanismo da Reação de Oxidação de Álcoois em Meio Alcalino e em Superfícies (111)

A elucidação de um mecanismo de reação é uma tarefa complexa, que demanda a combinação da informação obtida por diferentes experimentos, cada qual com o objetivo de sondar como as diferentes variáveis do sistema influenciam a atividade catalítica observada. Isto não é diferente quando o problema é a determinação do mecanismo da reação de oxidação de álcoois. Mais especificamente, como esta reação envolve várias etapas de adsorção e oxidação, que muitas vezes podem ocorrer de forma paralela, mesmo o efeito da concentração de reagente pode fornecer resultados intrincados [50, 53]. Outro fator que complica um pouco mais este problema decorre dos efeitos de sensibilidade à superfície, largamente discutido na literatura [51, 52, 62], que, de maneira simplificada, é causada pela diferença de atividade catalítica de acordo com o arranjo estrutural dos átomos presentes nesta superfície. Mesmo que este efeito seja previsto pelo processo de formação das bandas eletrônicas em um metal, esta sensibilidade também pode ser explicada pela presença de arranjos de sítios diferenciados, ou seja, pela alteração do *ensemble* de átomos superficiais que participam da etapa determinante de velocidade [129]. Por estes motivos, é fundamental

ter um alto controle superficial, destacando-se que o uso de monocristais possibilita este controle, permitindo investigar o mecanismo de reação com o mínimo de interferências.

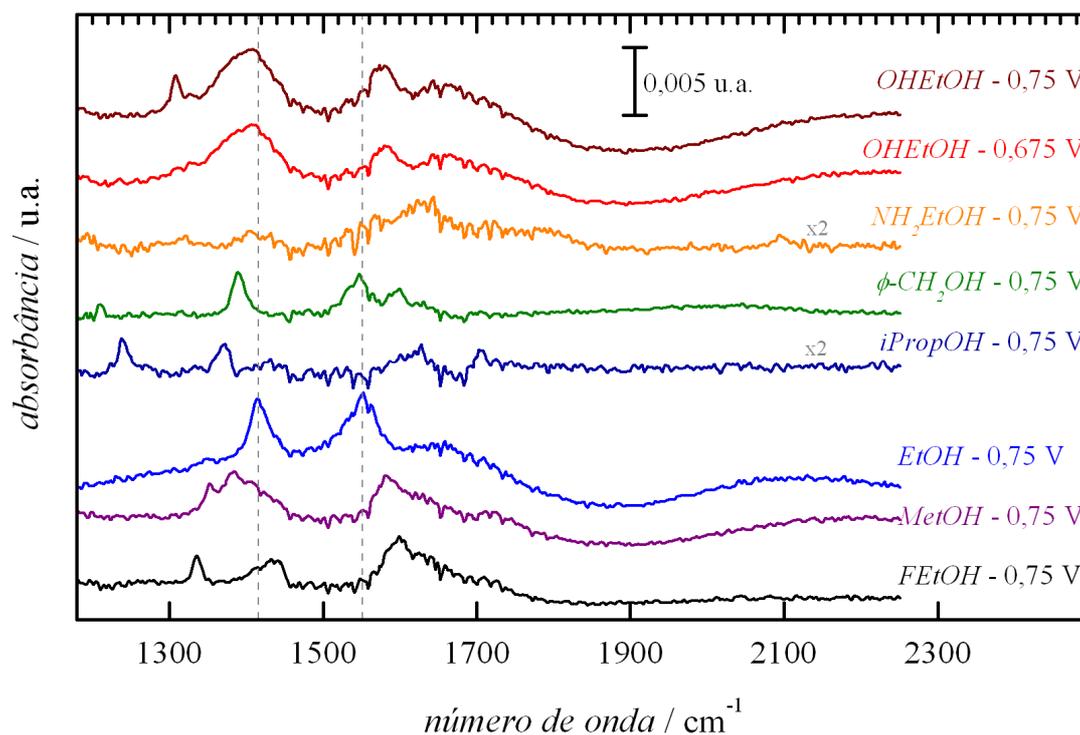
Apesar de vários estudos na literatura sugerirem o mecanismo de reação de alguns álcoois específicos como metanol [129, 130], etanol [52, 67, 70], etileno glicol [131, 132] e outros, nem sempre as condições experimentais são as mesmas, sendo, em alguns casos, conduzidos sem um controle da morfologia superficial. Além disto, como cada material apresenta reatividade distinta, até hoje não há uma proposta reacional unificada, o que certamente restringe o conhecimento a respeito da eletrocatalise da oxidação de álcoois. Neste sentido, como os resultados obtidos neste estudo indicam que existe um parâmetro que explica a reatividade dos diferentes álcoois, e que ambos os produtos da oxidação de etanol (Fig. 5.2) e álcool benzílico (Fig. 5.8) são os correspondentes carboxilatos, é tentador explorar a idéia de um mecanismo de oxidação unificado da função OH, ainda mais observando que os perfis de oxidação para os diversos álcoois mostrados na Figura 5.4 são altamente similares entre si. Portanto, para avaliar qual é o produto da oxidação dos demais álcoois e assim verificar se a formação do correspondente carboxilato é uma constante, foram realizados experimentos de voltametria de infravermelho em alguns álcoois selecionados, sendo os resultados apresentados na Figura 5.11. Foi decidido mostrar apenas os espectros em 0,75 V uma vez que uma análise prévia dos resultados de VIR indicou a formação majoritariamente de uma única espécie, ressaltando-se que apenas o etilenoglicol apresentou a formação de um segundo produto de oxidação em potenciais superiores a 0,7 V.

Assim, pode-se observar, para a maioria dos álcoois, a formação de duas bandas de absorção em torno de  $1550\text{ cm}^{-1}$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo carboxilato [123, 124]. A diferença de posição destas bandas reflete os efeitos indutivos do segundo grupo funcional, que denotam um deslocamento para o azul quando grupos removedores de elétrons estão presentes (eg. a presença de flúor no 2-fluoracetato aumenta a frequência de vibração do grupo  $-\text{CO}_2^-$  comparado com acetato puro). Já a presença de outras bandas entre 1300 e 1350 também é associada ao estiramento simétrico do grupo  $\text{CO}_2^-$ , ressaltando-se que diferenças na massa da porção orgânica restante influenciam a posição destes picos (anel aromático e o átomo de flúor).

Para o caso da molécula de etileno glicol, as bandas principais, centradas em  $1410$  e  $1579\text{ cm}^{-1}$ , também podem ser atribuídas aos estiramentos do grupo  $\text{CO}_2^-$  da molécula de glicolato e formação de carbonato, de acordo com o estudo de Chang *et al.* [133]. Já quando o potencial do eletrodo é aumentado acima de 0,7 V, ocorre o surgimento de uma banda centrada em  $1308\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a formação de oxalato [122, 133]. A ausência de uma banda

clara em  $1365\text{ cm}^{-1}$  aponta para o fato de que em potenciais até  $0,7\text{ V}$  ocorre apenas à oxidação do etileno glicol a glicolato ( $\text{OHCH}_2\text{COO}^-$ ), e não da formação de algum intermediário contendo aldeído [133]. É interessante comentar que o glicolato pode se oxidar a carbonato, com quebra da ligação C-C. Contudo, é surpreendente observar que, em potenciais ainda mais positivos, quando ocorre a formação das espécies de OH na superfície em recobrimentos consideráveis, a molécula de glicolato é parcialmente convertida em oxalato, ao invés de ser totalmente oxidada a carbonato. Este fato será discutido dentro do mecanismo proposto. É importante comentar que a formação de carbonato também pode ser observada para o metanol, de acordo com o observado na literatura [134], destacando apenas que, se o potencial for mantido fixo, é observada a formação de  $\text{HCOO}^-$  e depois a conversão do formiato em carbonato (não mostrado).

Figura 5.11 – Espectro de FTIR obtidos durante a oxidação de diversos álcoois ( $20\text{ mmol L}^{-1}$ ) em superfície de Pt(111) em meio alcalino ( $0,1\text{ mol L}^{-1}$ ). Espectro de referência obtido em  $0,05\text{ V}$  vs. EHR.



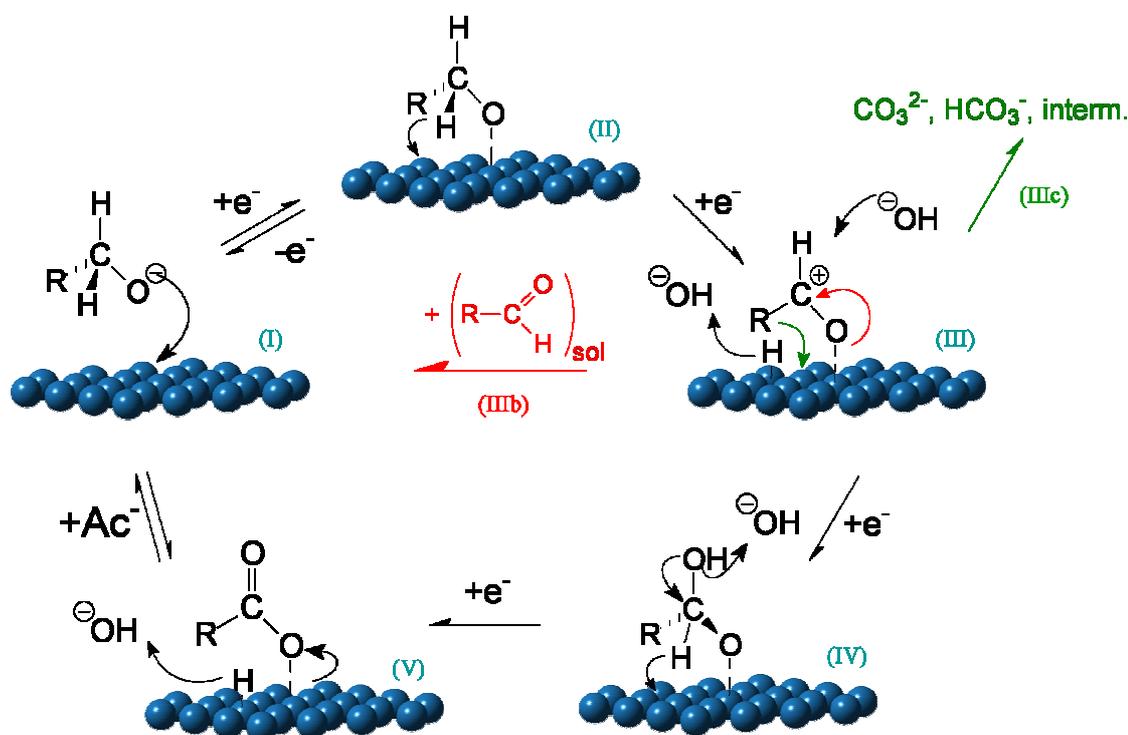
Já quando se observa o espectro para etanolamina, nota-se a presença de uma pequena banda em torno de  $2095\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a presença de cianeto adsorvido, como observado na literatura [89]. Outro fator que confirma a presença de cianeto adsorvido é o ligeiro deslocamento do centro desta banda para o azul com o aumento do potencial (efeito Stark). Poderia ser arguido que esta banda também pode ser devida à presença de CO adsorvido. Contudo esta atribuição foi descartada devido ao potencial do eletrodo ser suficientemente

alto para oxidar o CO adsorvido. Também podem ser observadas outras bandas mais fracas em torno de 1321 e 1404  $\text{cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas à formação de  $\text{HCO}_3^{2-}$ , condizente com o fato da formação de cianeto levar a quebra da ligação C-C. Porém, justamente pela molécula de cianeto se adsorver fortemente sobre a superfície de Pt(111), pode ser considerado que a quantidade de sítios livres para a formação de quantidade significativas de carbonato/bicarbonato é pequena, explicando a baixa intensidade das bandas observadas na Figura 5.11. Este baixo nível do sinal não permite distinguir se existe também a formação de glicina, que estaria caracterizada pela presença de bandas do grupo  $\text{CO}_2^-$ , mas em frequências mais elevadas que a observada para acetato, por exemplo. Por fim, falta discutir o espectro obtido durante a oxidação de 2-propanol. Esta molécula foi a única que apresentou picos em frequências bem distintas, sendo que as bandas observadas em 1238, 1373, 1431, 1628 e 1703  $\text{cm}^{-1}$  são características da molécula de acetona [135]. Considerando que, em álcoois secundários, a formação de carboxilato não ocorre, exceto se uma das ligações C-C for quebrada, a formação exclusivamente de acetona indica que o processo de oxidação do 2-propanol não envolve uma etapa de quebra do esqueleto carbônico.

Assim, os resultados dos experimentos de VIR sugerem que durante a oxidação dos álcoois primários, ocorre à formação quase exclusiva dos carboxilatos correspondentes, indicando a transferência de 4 elétrons (10 ou 8 no caso do etileno glicol indo a carbonato ou oxalato). No caso do 2-propanol, ocorre a transferência de 2 elétrons apenas, levando à formação exclusiva de acetona, já que não ocorre a quebra da ligação C-C. É observada, no entanto, a formação de carbonato apenas para metanol, etileno glicol e em menor extensão para etanolamina, enfatizando que esta quebra se dá apenas após a formação de um grupo carboxilato (formiato no caso de metanol e glicolato no caso de etileno glicol). Apesar de estudos na literatura indicarem a formação de CO em meio alcalino [134], atribuindo-se a produção de carbonato pela oxidação do CO, este processo de formação do CO é menos efetivo que em meio ácido, atingindo um recobrimento máximo de apenas 0,28 ML, como discutido por Spendelow *et al.* [130]. Assim, como não foi observada uma banda significativa na VIR para os experimentos de oxidação do metanol, esta ausência da formação de CO pode ser atribuída à menor concentração de álcool utilizada neste estudo, sendo então sempre inferior a mostrada na literatura [130, 134]. Portanto, como estes resultados apontam para a formação de carboxilato, para a maioria dos álcoois, como a espécie principal, isto pode ser um indicativo de que o mecanismo de reação adjacente é similar para os diversos combustíveis.

Desta forma, em posse dos resultados dos experimentos de FTIR já discutidos, é possível fazer uma correlação com os resultados apresentados nas seções anteriores, com o objetivo de propor um mecanismo de reação unificado, considerando a relevância do processo de adsorção dos álcoois, similar ao sugerido por Xia *et al.* [51] para a oxidação de etanol em superfícies de Pt(111), e a formação das espécies  $R-CO_2^-$ . Uma proposta de mecanismo de reação encontra-se descrita na Figura 5.12, à qual enfatiza as etapas de adsorção do álcool e formação de um intermediário de reação que leva a produção das espécies carboxilato.

Figura 5.12 – Proposta do mecanismo de oxidação dos álcoois, constituída de 5 etapas principais. (I) - início do processo de oxidação pela adsorção do álcool/alcóxido; (II) - eliminação do hidrogênio via hidreto, estabilizado pelos sítios superficiais vizinhos; (III) - ataque da hidroxila ao carbocátion formado pela perda do hidreto da etapa (II); (IV) - rearranjo da molécula pela perda do último hidrogênio ligado ao carbono da hidroxila inicial, e formação grupo carboxilato. (V) - etapa de dessorção do carboxilato formado, recuperando a superfície.



Como observado na Figura 5.12, o esquema reacional compreende cinco etapas principais, sendo elas: (I) adsorção do álcool (ou seu alcóxido); (II) eliminação do hidrogênio beta (hidrogênio presente no carbono da hidroxila) via a formação de hidreto estabilizado pelos sítios superficiais; (III) ataque nucleofílico pela hidroxila presente em solução sobre o intermediário tipo aldeído (similar a formação de um diol geminal); (IV) eliminação do segundo hidrogênio e formação do grupo  $CO_2^-$  adsorvido e; (V) dessorção do carboxilato formado, recuperando a superfície catalítica. A etapa (I) é uma direta consequência das

observações discutidas nas seções anteriores, onde tanto os cátions quanto a própria distribuição energética dos orbitais de fronteira irão alterar o equilíbrio de adsorção. Já na etapa (II), o processo de remoção do hidrogênio via eliminação por um beta hidreto é corroborada por resultados da literatura tanto em ambiente de *UHV* (*UHV* – do inglês *Ultra High Vacuum*) [136] quanto como sugerido por Kwon *et al.* [125]. O processo de remoção do hidrogênio beta via hidreto pode ser de difícil aceitação, devido à relativa instabilidade deste tipo de espécie em solução, porém se for considerada a proximidade do álcool com a superfície catalítica, esta eliminação será favorecida se a formação deste hidreto se der pela sua adsorção sobre a superfície. Outro fator que dá suporte a este processo é o efeito da presença de grupos que removem densidade eletrônica do átomo de carbono alfa, desestabilizando a formação do carbocátion apresentado em (III) [125, 136].

Assim, a etapa crucial na definição da ocorrência de reações paralelas é identificada em (III), que em meio alcalino podem ter 3 processos diferentes. O primeiro deles, e possivelmente o mais rápido, é o ataque nucleofílico ao carbocátion pelas hidroxilas presentes na solução (mais especificamente na dupla camada). Esta etapa pode ser entendida de modo similar ao processo de hidratação de aldeídos em soluções aquosas [137], onde a água serve como base atacando o grupo carbonil. No caso mostrado na etapa (III), se ao invés do ataque da hidroxila, ocorrer a própria formação da dupla ligação do grupo carbonil, esta espécie intermediária irá se desorver da superfície na forma de um aldeído (etapa IIIb, mostrada em vermelho). Este equilíbrio entre a formação de aldeído em solução e o ataque nucleofílico do carbocátion adsorvido deve refletir o equilíbrio de hidratação da função aldeído, sendo que a presença de outros grupos funcionais na molécula orgânica irá afetar este equilíbrio [137]. Contudo, uma terceira possibilidade é a interação do grupo R com a superfície, fato que pode levar a quebra da ligação carbono-carbono e a formação dos demais intermediários, como o cianeto observado durante a oxidação de etanolamina, ou o próprio CO na oxidação de metanol [130, 134].

Pode ser arguido que os grupos OH presentes na superfície podem servir de nucleófilos no lugar das hidroxilas livres. Contudo, levando em consideração que o experimento com a superfície recoberta por clusters de metais de transição não acarretou em um aumento da cinética de reação, e que, em altos recobrimentos estas espécies OH servem de inibidor da reação de oxidação, parece mais plausível que de fato estas espécies não estejam participando de forma positiva para o processo de oxidação dos álcoois. Por outro lado, como os resultados obtidos aqui indicam que a etapa determinante de velocidade é a adsorção dos álcoois na superfície (111), o real efeito destes grupos OH superficiais pode ser

mascardo, uma vez que o potencial de adsorção dos álcoois reflete a energia de adsorção do OH em uma determinada superfície (111). Ou seja, como o processo de adsorção dos álcoois invariavelmente ocorre na mesma região de potencial que a formação de OH, este fato leva a uma sobreposição de ambos os processos, não sendo possível avaliar de forma indiscutível se estas espécies OH adsorvidas servem de catalisador para a oxidação do intermediário mostrado em (III), ou inibidor superficial, diminuindo os sítios livres necessários ao processo de remoção dos hidrogênios pela via de eliminação por beta hidreto (etapas II e IV).

Por fim, as etapas (IV e V) finalizam a formação dos grupos carboxilatos, como demonstrando pela análise dos resultados de FTIR (Fig. 5.11), ressaltando que em cada etapa de (I) a (V) ocorre a produção de um elétron, totalizando assim os 4 elétrons da reação de oxidação de um álcool a ácido carboxílico (carboxilato em meio alcalino). É importante destacar que para o caso de álcoois secundários o ciclo de reação se fecha na etapa (IIIb), já que o aldeído representado será um grupo cetona, indo de encontro com os resultados obtidos para 2-propanol.

Um último aspecto a ser considerado é relativo à produção de carbonato a partir da molécula de glicolato durante a oxidação de etileno glicol. Se considerarmos que uma única molécula de etileno glicol passa duas vezes pelo ciclo catalítico, formando primeiro o carboxilato de um lado da molécula, mantendo o grupo OH do outro, e na segunda passagem, oxidando o segundo grupo OH, o processo levaria a formação apenas da molécula de oxalato, que mesmo podendo também sofrer oxidação a carbonato, a produção deste dicarboxilato só foi observado em potenciais superiores a 0,75 V. Assim, uma explicação do porque o glicolato pode sofrer uma oxidação direta a carbonato deve levar em conta uma etapa de descarboxilação, ou seja, perda do grupo  $\text{CO}_2^-$ . Em síntese orgânica, este tipo de reação pode ser realizada de diversas formas [138, 139], destacando-se que, em eletroquímica, o processo conhecido como “eletrólise de Kolbe” envolve justamente a perda de um grupo  $\text{CO}_2^-$  com formação de uma ligação C-C [138]. Desta forma, a presença do grupo OH no segundo carbono - seja ele mantido na forma de OH ou convertido a aldeído, se a reação do glicolato proceder até a etapa (IIIb) - pode ajudar a estabilizar o intermediário formado com a perda do grupo  $\text{CO}_2^-$ . Como este intermediário formado será parecido com alguns intermediários da oxidação de metanol, é de se esperar que ambas as porções da molécula de glicolato produzam carbonato.

Em resumo, os resultados obtidos neste estudo fornecem bases importantes a respeito da interação de espécies alcoólicas com superfícies metálicas. Isto inclui o papel da acidez destas moléculas na promoção catalítica causada por interações não-covalentes entre os

álcoois e os cátions alcalinos, a influência dos orbitais de fronteira na determinação da reatividade durante o processo de oxidação e a influência das propriedades de adsorção do metal empregado frente ao potencial de início da reação de oxidação. Deste modo, os resultados mostrados aqui sugerem que, de fato, em superfícies (111), a etapa determinante de velocidade da reação é a adsorção do álcool, destacando-se que o conhecimento da densidade eletrônica dos orbitais de fronteira serve como um guia poderoso na determinação de qual parte da molécula irá primeiro interagir com a superfície. As informações obtidas neste estudo também possibilitaram a postulação de uma proposta de reação para a oxidação de álcoois, que engloba os efeitos de adsorção e a formação das espécies carboxilato, ressaltando-se o papel das propriedades moleculares de cada álcool na definição de suas taxas reacionais. Estes efeitos demonstram a importância da aplicação de conceitos químicos em eletrocatalise.

## CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES GERAIS

*“Se eu enxerguei mais longe foi porque estava apoiado no ombro de gigantes”*

*Isaac Newton*

Neste trabalho foram apresentados os resultados dos estudos da reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO e da reação de oxidação de álcoois. Considerando o etanol como vetor energético, para alimentar os dispositivos eletroquímicos conversores de energia química em elétrica, estas duas classes de reações são cruciais para otimizar o uso do etanol, seja por sua oxidação direta ou pela sua reforma para a geração de hidrogênio. De modo geral, os resultados apresentados aqui abrangem diversos aspectos de cada uma das reações estudadas, o que possibilitou identificar pontos específicos no desenho de materiais catalíticos assim como um entendimento aprofundado sobre o mecanismo da reação de oxidação direta dos álcoois. Neste sentido, mesmo que cada reação possua suas dificuldades inerentes, este estudo demonstrou tendências de reatividade que certamente agregam conhecimento e indicam caminhos promissores para estudos futuros. As conclusões específicas de cada estudo são apresentadas a seguir.

No capítulo sobre a reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO foram abordados os aspectos fundamentais deste processo que ocorre em ânodos de células a combustível do tipo PEM. Desde uma etapa abrangente de caracterização dos materiais, compreendendo a determinação da estrutura cristalina, composição química e níveis de ocupação eletrônica da Pt nos diversos materiais, até um estudo da atividade catalítica realizado de forma integrada entre os resultados experimentais e uma metodologia teórica

baseada no mecanismo da reação, os resultados obtidos demonstram um entendimento em profundidade dos processos de tolerância ao CO durante a ROH.

Na etapa de caracterização dos materiais foram utilizadas diversas técnicas experimentais, específicas para investigar determinadas propriedades das nanopartículas catalíticas. A utilização de XPS foi crucial para identificar as espécies de Mo presentes no catalisador, sendo possível estabelecer uma relação com a baixa estabilidade deste material. Já os estudos de DRX e EXAFS forneceram dados valiosos a respeito da estrutura cristalina, destacando-se que através da análise de EXAFS, foi identificada a presença de Ru inserido no retículo da Pt, causando uma distorção significativa, além de indicar a presença de efeitos de segregação de fases. Combinando com os resultados de XPS foi possível inferir sobre a composição química desta fase segregada. Também foi avaliado o efeito da temperatura sobre a estrutura do catalisador, que indicou uma estrutura cristalina da Pt e PtRu altamente estável. Já na etapa de determinação da ocupação eletrônica da Pt, não foi observada uma modulação na vacância eletrônica com o aumento de temperatura, sendo os motivos disto bem identificados. Contudo, esses resultados evidenciaram claramente os efeitos decorrentes da presença do segundo metal, seja ele inserido na Pt ou apenas em torno das partículas catalíticas. Mais ainda, a variação da atmosfera gasosa sobre o eletrodo possibilitou identificar inequivocamente os efeitos de retro-doação do CO ligado a Pt, sendo possível observar como o Ru altera esta interação, diminuindo a força da ligação Pt-CO.

Em relação aos resultados de atividade catalítica, este estudo demonstra a utilidade de uma análise dos dados da definição do mecanismo de reação. Assim, por meio de correlações experimentais com o equacionamento matemático do modelo utilizado, foi possível estimar os recobrimentos superficiais das espécies de H, CO e OH em função da densidade de corrente (ou do sobrepotencial anódico). Como em uma célula a combustível, em condições “operando”, não é possível a inclusão de técnicas espectroscópicas que forneçam estes dados de recobrimento superficial, a metodologia desenvolvida aqui se torna a única opção. Os resultados apresentados demonstram claramente as mudanças que ocorrem na cobertura por hidrogênio, destacando uma queda de aproximadamente duas ordens de magnitude na região de densidade de corrente limite. Outro resultado importante foi a observação da diminuição do recobrimento por CO em paralelo com o aumento do recobrimento por OH, sendo que os valores de recobrimento para estas espécies confirmam a ocorrência, de fato, da etapa de Langmuir-Hinshelwood durante a oxidação do CO adsorvido. Outro ponto importante discutido foi a identificação do efeito da temperatura sobre os processos de tolerância ao CO clássicos, ou seja, sobre o efeito eletrônico e o mecanismo bifuncional. Apesar de que a

consequência final de se trabalhar em altas temperaturas é uma melhora global no desempenho dos ânodos, os resultados indicam uma participação efetiva, ainda que não única, do aumento da cinética de oxidação do CO com o aumento de temperatura para um mesmo sobrepotencial anódico. Por outro lado, apesar do recobrimento por CO ser inicialmente menor para o material de PtRu/C e este diminuir em temperaturas elevadas, é observada uma variação deste recobrimento mais significativa para o material de Pt/C. Isto indica que em temperaturas elevadas, o aumento do processo de dessorção térmica minimiza o ganho de atividade promovido pela redução da energia de adsorção do CO observado para o material de PtRu/C, fazendo com que tanto Pt/C quanto PtRu/C tendam a um mesmo recobrimento por CO.

Por fim, fica clara a quantidade de informação gerada neste estudo, além da qualidade das correlações entre estrutura e atividade catalítica. Estas forneceram bases para o desenho de materiais com propriedades adequadas, de acordo com a temperatura de aplicação, além de apontar a necessidade de se trabalhar com rotas sintéticas que atendam mudanças específicas nas interações suporte-catalisador. Os resultados fornecem não apenas as bases para um desenho racional dos catalisadores, mas ferramentas de análise do comportamento dos eletrocatalisadores empregados em células a combustível que podem ser aproveitadas para outras reações eletroquímicas, como por exemplo, no estudo da oxidação de álcoois.

Passando ao capítulo que trata da reação de oxidação de etanol e de demais álcoois em meio alcalino sobre superfícies monocristalinas (111), foram avaliados diversos aspectos essenciais deste processo, desde o efeito das interações não-covalentes até a influência da energia dos orbitais de fronteira para cada álcool, que possibilitaram um entendimento mais completo e dinâmico desta reação. Empregando um conjunto de técnicas experimentais e teóricas foi possível identificar um parâmetro que descreve a tendência de reatividade dos diferentes álcoois, sendo que, ao fim, foi proposto um mecanismo da reação de oxidação de álcoois em geral.

Sobre o efeito dos diferentes cátions alcalinos na reatividade da oxidação de etanol, foi observada uma promoção do efeito catalítico quando Li está presente em solução, destacando que apenas a produção de acetato foi identificada pelos experimentos de FTIR, ocorrendo em potenciais ligeiramente inferiores quando na presença de Li frente ao observado para Na. Como as interações não-covalentes de cátions alcalinos é característica da presença de OH adsorvido, os resultados de modificação superficial com clusters de metais 3d ajudaram a descartar o papel destas espécies OH superficiais no aumento de atividade catalítica promovido pelo Li. Este fato levou ao estudo da influência da acidez dos diferentes álcoois

sobre esta interação não-covalente, no qual foi identificado que, de fato, o equilíbrio de forças entre as interações cátion-hidroxila e cátion-alcóxido são responsáveis pelo aparecimento do efeito de promoção catalítica para cátions com alta densidade de carga como o lítio. Assim, estes resultados apontam que a influência positiva do Li se dá sobre o processo de adsorção do álcool menos ácido que a água (solvente). Contudo, também foram observados os mesmos efeitos de bloqueio interfacial decorrente das interações não-covalentes já demonstrados anteriormente.

Portanto, apesar de a característica de acidez dos diferentes álcoois ser crucial na determinação da ocorrência da promoção catalítica induzida pelo cátion alcalino, este parâmetro se demonstrou ineficaz na correlação entre os potenciais de início da reação para os diferentes compostos. Assim, cálculos de *DFT* foram empregados para avaliar algumas propriedades moleculares dos vários álcoois, sendo que uma excelente correlação foi encontrada entre os potenciais de início de oxidação e a diferença de energia entre os orbitais de fronteira, ou seja, a diferença de energia entre os estados HOMO e LUMO. Esta correlação foi encontrada não somente para o eletrodo de Pt mas também para eletrodos de Au(111) e Ir(111). Assim, este fato demonstra claramente que a utilização deste parâmetro é válida para metais com propriedades eletrônicas diferentes, mas que apresentem o mesmo arranjo atômico. Outro ponto interessante a ser comentado foi a observação de que o potencial de início de oxidação dos diferentes álcoois nas diferentes superfícies está diretamente correlacionado com a formação das espécies OH, sem, no entanto, estar ligado com a presença de OH para a promoção da reação de oxidação. Em outras palavras, como os resultados apontam para a adsorção dos álcoois via o grupo hidroxila, para uma dada superfície, o potencial em que se observa a formação das espécies de OH será muito próximo ao potencial de início de oxidação do álcool. Este fato, contudo, não indica que estas espécies OH são essenciais para que haja a reação de oxidação, corroborado pelos experimentos nas superfícies modificadas pelos clusters de óxido metálico 3d. Desta forma, os resultados apontam para um papel fundamental da etapa de adsorção dos álcoois na reatividade final observada, ressaltando-se que os cálculos por *DFT* sugerem que a localização da densidade eletrônica dos orbitais de fronteira pode ser empregada para prever qual porção da molécula irá reagir primeiro. A correlação entre as propriedades de adsorção e o valor de diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO também foi avaliada para ânions e cátions, observando que também é possível explicar a tendência de adsorção específica dos ânions e da força da interação não-covalente para os cátions utilizando a mesma lógica aplicada aos álcoois.

Por fim, experimentos de FTIR durante a oxidação dos diferentes álcoois demonstram que a espécie principal produzida na ROA é o respectivo carboxilato, sugerindo que o mecanismo de reação em meio alcalino é similar para os diferentes álcoois. Portanto, tanto estes resultados de caracterização das espécies formadas pela oxidação do álcool, como os indícios da importância da etapa de adsorção sobre a superfície catalítica, foram combinados para se poder sugerir um mecanismo de reação global, aplicável aos diferentes álcoois. Desta forma, o mecanismo proposto foi dividido em 5 etapas elementares, sendo o primeiro o processo de adsorção do álcool ou alcóxido correspondente, seguido da eliminação do hidrogênio beta via formação de hidreto, estabilizado pela superfície. Após a eliminação deste hidrogênio, o carbocátion formado na terceira etapa é o ponto chave para a ocorrência de reações paralelas, sendo que este carbocátion pode sofrer um ataque nucleofílico formando um diol geminal (quarta etapa) que facilmente pode ser oxidado à carboxilato (quinta etapa). Além do ataque nucleofílico, esta espécie pode se desorver da superfície catalítica, formando o aldeído característico do álcool sendo oxidado (cetona para o caso de álcoois secundários), ou também pode interagir com a superfície pelo outro lado da molécula, levando assim a formação de outros intermediários de reação.

Em conclusão, os resultados obtidos neste estudo, seja para a reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO ou para a reação de oxidação de álcoois, demonstram claramente a utilidade de uma análise abrangente dos processos e fenômenos envolvidos, porque privilegia o conhecimento químico que pode ser gerado pela combinação das diferentes disciplinas, essencial para a elucidação tanto de problemas básicos como aplicados.



## CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AMIN, S. M.; WOLLENBERG, B. F. Toward a smart grid: power delivery for the 21<sup>st</sup> century. **IEEE Power Energy Mag.**, v. 3, n. 5, p. 34-41, 2005.
- [2] AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). **Projeto estratégico:** Programa brasileiro de rede elétrica inteligente. Brasília, 2010. 20 p.
- [3] BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional de Energia Elétrica. ANEEL. Resolução normativa nº. 482 de 17 de abril de 2012. **Diário Oficial da União**, Brasília, 19 de abril de 2012. Seção 10, p.53
- [4] LARMINIE, J.; DICKS, A. **Fuel cell systems explained**. Chichester: John Wiley, 2003. 418 p.
- [5] KAKAÇ, S.; PRAMUANJAROENKIJ, A.; ZHOU, X. Y. A Review of numerical modeling of solid oxide fuel cells. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 32, p. 761-786, 2007.
- [6] STAMENKOVIC, V. R.; MUN, B. S.; ARENZ, M.; MAYRHOFFER, K. J. J.; LUCAS, C. A.; WANG, G.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces, **Nat. Mat.**, v. 6, p. 241-247, 2007.
- [7] PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **J. Applied Electrochem.**, v. 26, p. 297-304, 1996.
- [8] JARVI, T. D.; STUVE, E. M. Fundamental aspects of vacuum and electrocatalytic reactions of methanol and formic acid on platinum surfaces. In: LIPKOWSKI, J.; ROSS P. N. (Ed.). **Electrocatalysis**. New York: Wiley-VCH, 1998. p. 75-154.

- [9] ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **J. Power Sources**, v. 170, p. 1-12, 2007.
- [10] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (ANP). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. Brasília, 2012. p. 180-194.
- [11] NI, M.; LEUNG, D. Y. C.; LEUNG, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 32, p. 3238-3247, 2007.
- [12] LOPES, P. P.; FREITAS, K. S.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance of PEMFC anodes: mechanisms and electrode designs. **Electrocatalysis**, v. 1, p. 200-212, 2010.
- [13] CONWAY, B. E.; JERKIEWICZ, G. Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the “volcano curve” for cathodic H<sub>2</sub> evolution kinetics. **Electrochim. Acta**, v. 45, p. 4075-4083, 2000.
- [14] HAUG, A. T.; WHITE, R. E.; WEIDNER, J. W.; HUANG, W. Development of a novel CO tolerant proton exchange membrane fuel cell anode. **J. Electrochem. Soc.**, v. 149, n. 7, p. A862-A867, 2002.
- [15] COLMATI-JR, F.; LIZCANO-VALBUENA, W. H.; CAMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Carbon monoxide oxidation on Pt-Ru electrocatalysts supported on high surface area carbon. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 13, p. 474-482, 2002.
- [16] SANTIAGO, E. I.; CAMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method. **Electrochim. Acta**, v. 48, p. 3527-3534, 2003.
- [17] SANTIAGO, E. I.; GIZ, M. J.; TICIANELLI, E. A. Studies of carbon monoxide oxidation on carbon-supported platinum-osmium electrocatalysts. **J. Solid State Electrochem.**, v. 7, p. 607-613, 2003.
- [18] SANTIAGO, E. I.; TICIANELLI, E. A. The performance of carbon-supported PtOs electrocatalysts for the hydrogen oxidation in the presence of CO. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 30, p. 159-165, 2005.

- [19] ARENZ, M.; STAMENKOVIC, V.; BLIZANAC, B. B.; MAYRHOFER, K. J.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub>/CO mixtures. Part II: the structure-activity relationship. **J. Catal.**, v. 232, p. 402-410, 2005.
- [20] LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A. The CO tolerance pathways on the Pt-Ru electrocatalytic system. **J. Electroanal. Chem.**, v. 644, p. 110-116, 2010.
- [21] FREITAS, K. S.; LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalysis of the hydrogen oxidation in the presence of CO on RhO<sub>2</sub>/C-supported Pt nanoparticles. **Electrochim. Acta**, v. 56, p. 418-426, 2010.
- [22] GARCIA, A. C.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC. **Electrochim. Acta**, v. 53, p. 4309-4315, 2008.
- [23] LIU, P.; NORSEKOV, J. K. Kinetics of the anode processes in PEM fuel cells – the promoting effect of Ru in PtRu anodes. **Fuel Cells**, v. 1, n. 3-4, p. 192-201, 2001.
- [24] LIU, P.; LOGADOTTIR, A.; NORSEKOV, J. K. Modeling the electro-oxidation of CO and H<sub>2</sub>/CO on Pt, Ru, PtRu and Pt<sub>3</sub>Sn. **Electrochim. Acta.**, v. 48, p. 3731-3742, 2003.
- [25] IGARASHI, H.; FUJINO, T.; ZHU, Y.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. CO tolerance of Pt alloy electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells and the detoxification mechanism. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 3, p. 306-314, 2001.
- [26] WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms. Part I: enhancement of the oxidation of methanol on platinum and palladium by gold ad-atoms. **J. Electroanal. Chem.**, v. 60, p. 259-266, 1975.
- [27] WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms. Part II: enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **J. Electroanal. Chem.**, v. 60, p. 267-273, 1975.
- [28] WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms. Part III: enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. **Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.**, v. 60, p. 275-283, 1975.
- [29] ALAYOGLU, S.; NILEKAR, A. U.; MAVRIKAKIS, M.; EICHHORN, B. Ru-Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. **Nat. Mat.**, v. 7, p. 333-338, 2008.

[30] LADEBECK, J. R.; WAGNER, J. P. Catalyst development for water-gas shift. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H.A. (Ed.). **Handbook of fuel cell technology**. New York: Wiley-VCH, 2003. v. 3, p. 190.

[31] LOPES, Pietro P. **Estudos da reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO no sistema eletrocatalítico Pt-Ru/C**. 2009. 93 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

[32] CAMARA, G. A.; GIZ, M. J.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEM fuel cells. **J. Electroanal. Chem.**, v. 537, p. 21-29, 2002.

[33] MCBREEN, J.; MUKERJEE, S. In situ X-ray absorption studies of a Pt-Ru electrocatalyst. **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, n. 10, p. 3399-3404, 1995.

[34] GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N.; ROSS, P. N.; CAIRNS, E. J. CO electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. **J. Phys. Chem.**, v. 98, p. 617-625, 1994.

[35] PEREIRA, L.G.S.; PAGANIN, V.A.; TICIANELLI, E.A. Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell. **Electrochim. Acta**, v. 54, p. 1992-1998, 2008.

[36] ZHANG, J.; DATTA, R. Sustained potential oscillations in proton exchange membrane fuel cells with PtRu as anode catalyst. **J. Electrochem. Soc.**, v. 149, n. 11, p. A1423-A1431, 2002.

[37] LU, H.; RIHKO-STRUCKMAN, L.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; SUNDMACHER, K. Improved electrochemical CO removal via potential oscillations in serially connected PEM fuel cells with PtRu anodes. **Electrochim. Acta**, v. 54, p. 1184-1191, 2009.

[38] MOTA, A.; LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; VARELA, H. Complex oscillatory response of a PEM fuel cell fed with H<sub>2</sub>/CO and oxygen. **J. Electrochem. Soc.**, v. 157, n. 9, p. B1301-B1304, 2010.

[39] LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A.; VARELA, H. Potential oscillations in a proton exchange membrane fuel cell with a Pd-Pt/C anode. **J. Power Sources**, v. 196, p. 84-89, 2011.

- [40] HANKE-RAUSCHENBACH, R.; MANGOLD, M.; SUNDMACHER, K. Nonlinear dynamics of fuel cells: a review. **Rev. Chem. Eng.**, v. 27, p. 23-52, 2011.
- [41] LOPES, P. P.; BATISTA, B. C.; SAGLIETTI, G. A.; VARELA, H.; TICIANELLI, E. A. Real time determination of CO<sub>2</sub> production and estimation of adsorbate coverage on a fuel cell under oscillatory operation. **J. Solid State Electrochem.**, v. 17, p. 1851-1859, 2013.
- [42] GOTTESFELD, S.; PAFFORD, J. A new approach to the problem of carbon monoxide poisoning in fuel cells operating at low temperatures. **J. Electrochem. Soc.**, v. 135, p. 2651-2652, 1988.
- [43] INABA, M.; SUGISHITA, M.; WADA, J.; MATSUZAWA, K.; YAMADA, H.; TAsAKA, A. Impacts of air bleeding on membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. **J. Power Sources**, v. 178, p. 699-705, 2008.
- [44] SANTIAGO, E. I.; BATISTA, M. S.; ASSAF, E. M.; TICIANELLI, E. A. Mechanism of CO tolerance on molybdenum-based electrocatalysts for PEMFC. **J. Electrochem. Soc.**, v. 151, n. 7, p. A944-A949, 2004.
- [45] NEPEL, T. C. M.; LOPES, P. P.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A. CO tolerance of proton Exchange membrane fuel cells with Pt/C and PtMo/C anodes operating at high temperatures: A mass spectrometry investigation. **Electrochim. Acta**, v. 88, p. 217-224, 2013.
- [46] SAGLIETTI, Guilherme G. A. **Desempenho e estabilidade de eletrocatalisadores de PtMo/C, PtW/C e PtPd/C para a reação de oxidação de hidrogênio em células a combustível alimentadas com hidrogênio contendo 100 ppm de CO.** 2010. 80 f. Monografia (Bacharelado em Química) - Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- [47] PEREIRA, Luís G. S. **Avaliação do mecanismo de oxidação de hidrogênio contaminado por monóxido de carbono em células PEMFC contendo catalisadores anódicos baseados em Pt-M/C (M = Ru, Mo, Fe e W).** 2009. 112 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- [48] SAGLIETTI, Guilherme G. A. **Investigação do processo de metanação de CO em ânodos de células a combustível PEMFC.** 2013. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

[49] IWASITA, T.; PASTOR, E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochim. Acta**, v. 39, p. 531-537, 1994.

[50] CANTANE, D. A.; GONZALEZ, E. R. Chemical selectivity during the electro-oxidation of ethanol on unsupported Pt nanoparticles. **J. Electrochem. Soc.**, v. 159, n. 3, p. B355-B359, 2012.

[51] XIA, X. H.; LIESS, H. -D.; IWASITA, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single-crystal platinum electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, v. 437, p. 233-240, 1997.

[52] LAI, S. C. S.; KOPER, M. T. M. Electro-oxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum single-crystal electrodes. **Faraday Discuss.**, v. 140, p. 399-416, 2008.

[53] CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: the effect of ethanol concentration. **J. Electroanal. Chem.**, v. 578, p. 315-321, 2005.

[54] LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E. M.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. -M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 3901-3908, 2004.

[55] OLIVEIRA NETO, A.; GIZ, M. J.; PEREZ, J.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area carbon **J. Electrochem. Soc.**, v. 149, n. 3, p. A272-A279, 2002.

[56] XU, C.; SHEN, P. K. Electrochemical oxidation of ethanol on Pt-CeO<sub>2</sub>/C catalysts. **J. Power Sources**, v. 142, p. 27-29, 2005.

[57] DE SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E. R.; NART, F. C. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques. **J. Phys. Chem. B**, v. 106, p. 9825-9830, 2002.

[58] ZHOU, W. J.; LI, W. Z.; SONG, S. Q.; ZHOU, Z. H.; JIANG, L. H.; SUN, G. Q.; XIN, Q.; POULIANITIS, K.; KONTOU, S.; TSIAKARAS, P. Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **J. Power Sources**, v. 131, p. 217-223, 2004.

[59] WANG, Z. B.; ZUO, P. J.; WANG, G. J.; DU, C. Y.; YIN, G. P. Effect of Ni on PtRu/C catalyst performance for ethanol electrooxidation in acidic media. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, p. 6582-6587, 2008.

- [60] KOWAL, A.; LI, A.; SHAO, M.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; ZHANG, J.; MARINKOVIC, N. S.; LIU, P.; FRENKEL, A. I.; ADZIC, R. R. Ternary Pt/Rh/SnO<sub>2</sub> electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO<sub>2</sub>. **Nat. Mat.**, v. 8, p. 325-330, 2009.
- [61] FREITAS, R. G.; PEREIRA, E. C.; CHRISTENSEN, P. A. The selective oxidation of ethanol to CO<sub>2</sub> at Pt<sub>pc</sub>/Ir/Pt metallic multilayer nanostructured electrodes. **Electrochem. Commun.**, v. 13, p. 1147-1150, 2011.
- [62] COLMATI, F.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; BERNÁ, A.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. The role of the steps in the cleavage of the C-C bond during ethanol oxidation on platinum electrodes. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 11, p. 9114-9123, 2009.
- [63] GAO, P.; LIN, C. H.; SHANNON, C.; SALAITA, G. N.; WHITE, J. H.; CHAFFINS, S. A.; HUBBARD, T. Studies of adsorbed saturated alcohols at Pt(111) electrodes by vibrational spectroscopy (EELS), auger spectroscopy, and electrochemistry. **Langmuir**, v. 7, p. 1515-1524, 1991.
- [64] DEL COLLE, V.; BERNÁ, A.; TREMILIOSI-FILHO, G.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Ethanol electrooxidation onto stepped surfaces modified by Ru deposition: electrochemical and spectroscopic studies. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 10, p. 3766-3773, 2008.
- [65] SOCRATES, G. Hydration study of acetaldehyde and propionaldehyde. **J. Org. Chem.**, v. 34, n. 10, p. 2958-2961, 1969.
- [66] RODRIGUÉZ, J. L.; PASTOR, E.; XIA, X. H.; IWASITA, T. Reaction intermediates of acetaldehyde oxidation on Pt(111) and Pt(100). an in situ FTIR study. **Langmuir**, v. 16, p. 5479-5486, 2000.
- [67] LAI, S. C. S.; KOPER, M. T. M. Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 11, p. 10446-10456, 2009.
- [68] TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; MOTHEO, A. J.; BELGSIR, E. M.; LÉGER, J. -M.; LAMY, C. Electrooxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism. **J. Electroanal. Chem.**, v. 444, p. 31-39, 1998.
- [69] BALLINGER, P.; LONG, F.A. Acid ionization constants of alcohols. II: acidities of some substituted methanols and related compounds. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 82, p. 795-798, 1960.

[70] LAI, S. C. S.; KLEIJN, S. E. F.; ÖZTÜRK, F. T. Z.; VAN REES VELLINGA, V.; KONING, J.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. T. M. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. **Cat. Today**, v. 154, p. 92-104, 2010.

[71] SUBBARAMAN, R.; DANILOVIC, N.; LOPES, P. P.; TRIPKOVIC, D.; STRMCNIK, D.; STAMENKOVIC, V. R.; MARKOVIC, N. M. Origin of anomalous activities for electrocatalysts in alkaline electrolytes. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, p. 22231-22237, 2012.

[72] SUBBARAMAN, R.; TRIPKOVIC, D.; CHANG, K. C.; STRMCNIK, D.; PAULIKAS, A. P.; HIRUNSIT, P.; CHAN, M.; GREELEY, J.; STAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, N. M. Trends in activity for the water electrolyzer reactions on 3d M(Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts. **Nat. Mat.**, v. 11, p. 550-557, 2012.

[73] SUBBARAMAN, R.; TRIPKOVIC, D.; STRMCNIK, D.; CHANG, K. C.; UCHIMURA, M.; PAULIKAS, A. P.; STAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, N. M. Enhancing hydrogen evolution activity in water splitting by tailoring  $\text{Li}^+$ -Ni(OH)<sub>2</sub>-Pt interfaces. **Science**, v. 334, p. 1256-1260, 2011.

[74] STRMCNIK, D.; KODAMA, K.; VAN DER VLIET, D.; GREELEY, J.; STAMENKOVIC, V. R.; MARKOVIC, N. M. The role of non-covalent interactions in electrocatalytic fuel-cell reactions on platinum. **Nat. Chem.**, v. 1, p. 466-472, 2009.

[75] NORSKOV, J. K.; BLIGAARD, T.; ROSSMEISL, J.; CHRISTENSEN, C. H. Towards the computational design of solid catalysts, **Nat. Chem.**, v. 1, p. 37-46, 2009.

[76] NORSKOV, J. K.; ROSSMEISL, J.; LOGADOTTIR, A.; LINDQVIST, L.; KITCHIN, J. R.; BLIGAARD, T.; JÓNSSON, H. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 17886-17892, 2004.

[77] FUKUI, K. Role of frontier orbitals in chemical reactions. **Science**, v. 218, p. 747-754, 1982.

[78] NOBEL FOUNDATION. **The role of frontier orbitals in chemical reactions.** By K. FUKUI: Nobel Lecture. Stocholm, 1981. Disponível em:  
<[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1981/fukui-lecture.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1981/fukui-lecture.html)>.  
Acesso em: 26 jun. 2013.

[79] NOBEL FOUNDATION. **Building bridges between inorganic and organic chemistry.** By R. HOFFMANN: Nobel Lecture. Stocholm. 1981. Disponível em:  
<[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1981/hoffmann-lecture.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1981/hoffmann-lecture.html)>.  
Acesso em: 26 jun. 2013.

[80] FLEMING, I. **Frontier orbitals and organic chemical reactions**. Wiltshire: Wiley-Interscience, 1976. 249 p.

[81] HAMMOND, G. S. A correlation of reaction rates. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 77, p. 334-338, 1955.

[82] SOMORJAI, G. **Introduction to surface chemistry and catalysis**. New York: Wiley-Interscience, 1994. 667 p.

[83] PAGANIN, V. A.; FREIRE, T. J. P.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. A test station facility for research and development on fuel cell components and materials. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 68, n. 9, p. 3540-3543, 1997.

[84] GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A.; PEREZ, J.; PINHEIRO, A. L. N. **Processo de obtenção de catalisadores de platina dispersa ancorada em substrato através da redução por ácido**. BR n. PI 9.702.816-9, 02 set. 1997.

[85] dos SANTOS, L.; COLMATI, F.; GONZALEZ, E.R. Preparation and characterization of supported Pt–Ru catalysts with a high Ru content. **J. Power Sources**, v. 159, p. 869-877, 2006.

[86] NEYERLIN, K. C.; GU, W.; JORNE, J.; GASTEIGER, H. A. Study of the exchange current density for the hydrogen oxidation and evolution reactions. **J. Electrochem. Soc.**, v. 154, n. 7, p. B631-B635, 2007.

[87] WILTSHIRE, R. J. K.; KING, C. R.; ROSE, A.; WELLS, P. P.; HOGARTH, M. P.; THOMPSETT, D.; RUSSELL, A. E. A PEM fuel cell for in situ XAS studies. **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 5208-5217, 2005.

[88] PRINCIPI, E.; DI CICCO, A.; WITKOWSKA, A.; MARASSI, R. Performance of a fuel cell optimized for *in situ* X-ray absorption experiments. **J. Synchrotron Rad.**, v. 14, p. 276-281, 2007.

[89] ESCUDERO-ESCRIBANO, M.; MICHOFF, M. E. Z.; LEIVA, E. P. M.; MARKOVIC, N. M., GUTIÉRREZ, C.; CUESTA, A. Quantitative study of non-covalent interactions at the electrode-electrolyte interface using cyanide-modified Pt(111) electrodes. **Chem. Phys. Chem.**, v. 12, p. 2230-2234, 2012.

[90] STRMCNIK, D.; ESCUDERO-ESCRIBANO M.; KODAMA, K.; STAMENKOVIC, V. R.; CUESTA, A.; MARKOVIC, N. M. Enhanced electrocatalysis of the oxygen reduction reaction based on patterning of platinum surfaces with cyanide. **Nat. Chem.**, v. 2, p. 880-885, 2010.

[91] SPRINGER, T. E.; ROCKWARD, T.; ZAWODZINSKI, T. A.; GOTTESFELD, S. Model for polymer electrolyte fuel cell operation on reformat feed. effects of CO, H<sub>2</sub> dilution, and high fuel utilization. **J. Electrochem. Soc.**, v. 148, n. 1, p. A11-A23, 2001.

[92] CAMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A.; MUKERJEE, S.; LEE, S.J.; MCBREEN, J. The CO poisoning mechanism of the hydrogen oxidation reaction in proton exchange membrane fuel cells. **J. Electrochem. Soc.**, v. 149, n. 6, p. A748-A753, 2002.

[93] MARKOVIC, N. M.; LUCAS, C. A.; RODES, A.; STAMENKOVIC, V.; ROSS, P. N. Surface electrochemistry of CO on Pt(111): anion effects. **Surf. Sci. Letters**, v. 499, p. L149-L158, 2002.

[94] KIRSCH, S.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; EL-SIBAI, A.; FLOCKERZI, D.; KRISCHER, K.; SUNDMACHER, K., The S-shaped negative differential resistance during the electrooxidation of H<sub>2</sub>/CO in polymer electrolyte membrane fuel cells: modeling and experimental proof. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 25315-25329, 2011.

[95] LEE, S. J.; MUKERJEE, S.; TICIANELLI, E. A.; MCBREEN, J. Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 44, p. 3283-3293, 1999.

[96] PIRES, F. I.; CORRADINI, P. G.; PAGANIN, V. A.; ANTOLINI, E.; PEREZ, J. Effect of the degree of alloying of PtRu/C (1:1) catalysts on ethanol oxidation. **Ionics**, v. 19, p. 1037-1045, 2013.

[97] SOUZA, E. C.; TICIANELLI, E. A. Structural and electrochemical properties of MgNi-based alloys with Ti, Pt and Pd additives. **Inter. J. Hydrogen Energy**, v. 32, p. 4917-4924, 2007.

[98] WITKOWSKA, A.; DI CICCIO, A.; PRINCIPI, E. Local ordering of nanostructured Pt probed by multiple-scattering XAFS. **Phys. Rev. B**, v. 76, p. 104110 1-12, 2007.

[99] GRECO, G.; WITKOWSKA, A.; PRINCIPI, E.; MINICUCCI, M.; DI CICCIO, A. Local structural and chemical ordering of nanosized Pt<sub>3±δ</sub>Co probed by multiple-scattering x-ray absorption spectroscopy. **Phys. Rev. B.**, v. 83, p. 134103 1-10, 2011.

- [100] BROWN, M.; PEIERLS, R. E.; STERN, E. A. White lines in x-ray absorption. **Phys. Rev. B**, v. 15, n. 2, p. 738-744, 1977.
- [101] LYTLE, F. W.; SAYERS, D. E.; STERN, E. A. Determination of s and d contribution to the  $L_{2,3}$  extended x-ray absorption fine structure. **Phys. Rev. B**, v. 15, n. 4, p. 2426-2428, 1977.
- [102] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange. **J. Chem. Phys.**, v. 98, p. 5648-5652, 1993.
- [103] GAUSSIAN 09. Revision A.2 Wallingford: Gaussian, 2009. Programa de computador.
- [104] XU, Z. F.; WANG, Y. Effects of alloyed metal on the catalysis activity of Pt for ethanol partial oxidation: adsorption and dehydrogenation on Pt<sub>3</sub>M (M= Pt, Ru, Sn, Re, Rh, and Pd). **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 20565-20571, 2011.
- [105] TOMASI, J.; PERSICO, M. Molecular interactions in solution: an overview of methods based on continuous distributions of the solvent. **Chem. Rev.**, v. 94, p. 2027-2094, 1994.
- [106] TOMASI, J.; MENNUCCI, B.; CAMMI, R. Quantum mechanical continuum solvation models. **Chem. Rev.**, v. 105, p. 2999-3093, 2005.
- [107] PARR, R. G.; PEARSON, R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 105, p. 7512-7516, 1983.
- [108] TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Fundamental kinetics/ transport processes in MEAs. In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. (Ed.). **Handbook of fuel cell technology**. New York: Wiley-VCH, 2003. v. 2, p. 490-501.
- [109] CORRADINI, P. G.; PIRES, F. I.; PAGANIN, V. A.; PEREZ, J.; ANTOLINI, E. Effect of the relationship between particle size, inter-particle distance, and metal loading of carbon supported fuel cell catalysts on their catalytic activity. **J. Nanopart. Res.**, v. 14, p. 1080 1-9, 2012.
- [110] DONIACH, S.; SUNJIC, M. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, v. 3, p. 285-291, 1970.

[111] LEBEDEVA, N. P.; JANSSEN, G. J. M. On the preparation and stability of bimetallic PtMo/C anodes for proton-exchange membrane fuel cells. **Electrochim. Acta**, v. 51, p. 29-40, 2005.

[112] NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST). **Atlas of eh-pH diagrams**. Naoto, 2005. 285 p.

[113] GRGUR, B. N.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. The electro-oxidation of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/CO mixtures on carbon supported Pt<sub>x</sub>Mo<sub>y</sub> alloy catalysts. **J. Electrochem. Soc.**, v. 146, n. 5, p. 1613-1619, 1999.

[114] MUKERJEE, S.; LEE, S. J.; TICIANELLI, E. A.; McBRENN, J.; GRGUR, B. N., MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N.; GIALLOMBARDO, J. R.; De CASTRO, E. S. Investigation of enhanced CO tolerance in proton exchange membrane fuel cells by carbon supported PtMo alloy catalyst. **Electrochem. Solid State Letters**, v. 2, n. 1, p. 12-15, 1999.

[115] CHRISTOFFERSEN, E.; LIU, P.; RUBAN, A.; SKRIVER, H. L.; NORSKOV, J. K. Anode materials for low-temperature fuel cells: a density functional theory study. **J. Catal.**, v. 199, p. 123-131, 2001.

[116] KARLBERG, G. S. Adsorption trends for water, hydroxyl, oxygen, and hydrogen on transition-metal and platinum-skin surfaces. **Phys. Rev. B**, v. 74, p. 153414 1-4, 2006.

[117] ROSE, A.; CRABB, E. M.; QIAN, Y.; RAVIKUMAR, M. K.; WELLS, P. P.; WILTSHIRE, R. J. K.; YAO, J.; BILSBORROW, R.; MOSSELMANS, F.; RUSSELL A. E. Potential dependence of segregation and surface alloy formation of a Ru modified carbon supported Pt catalyst. **Electrochim. Acta**, v. 52, p. 5556-5564, 2007.

[118] MANSOUR, A. N.; COOK, J. W.; SAYERS, D. E. Quantitative technique for the determination of the number of unoccupied d-electron states in a platinum catalyst using the L<sub>2,3</sub> X-ray absorption edge spectra. **J. Phys. Chem.**, v. 88, p. 2330-2334, 1984.

[119] MCQUARRIE, D. A. **Statistical mechanics**. New York: University Science Books, 2000. p. 73.

[120] WITKOWSKA, A.; PRINCIPI, E.; DI CICCIO, A.; DSOKE, S.; MARASSI, R.; OLIVI, L.; CENTAZZO, M.; ALBERTINI, V. R. Temperature and potential-dependent structural changes in a Pt cathode electrocatalyst viewed by in situ XAFS. **J. Non-Crystal. Solids**, v. 354, p. 4227-4232, 2008.

- [121] STOFFELSMA, C.; RODRIGUEZ, P.; BARCIA, G.; GARCIA-ARAEZ, N.; STRMCNIK, D.; MARKOVIC, N. M.; KOPER, M. T. M. Promotion of the oxidation of carbon monoxide at stepped platinum single-crystal electrodes in alkaline media by lithium and beryllium cations. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 132, p. 16127-16133, 2010.
- [122] SITTA, E; BATISTA, B. C.; VARELA, H. The impact of the alkali cation on the mechanism of the electro-oxidation of ethylene glycol on Pt. **Chem. Commun.**, v. 47, p. 3775-3777, 2011.
- [123] ROEGES, N. P. G. **A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures**. Chichester: John Wiley, 1994. 340 p.
- [124] SOCRATES, G. **Infrared and raman characteristic group frequencies. tables and charts**. Chichester: John Wiley, 2001. 347 p.
- [125] KWON, Y.; LAI, S. C. S.; RODRIGUEZ, P.; KOPER, M. T. M. Electrocatalytic oxidation of alcohols on gold in alkaline media: base or gold catalysis?. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 133, p. 6914-6917, 2011.
- [126] TRIPKOVIC, D. V.; STRMCNIK, D.; VAN DER VLIET, D.; STAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, N. M. The role of anions in surface electrochemistry. **Faraday Discuss.**, v. 140, p. 25-40, 2008.
- [127] KLOPMAN, G. Chemical reactivity and the concept of charge- and frontier-controlled reactions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 90, n. 2, p. 223-234, 1968.
- [128] MARCUS, Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. Gibbs free energy of hydration at 298.15 K. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v. 87, n. 18, p.2995-2999, 1991.
- [129] NEUROCK, M.; JANIK, M.; WIECKOWSKI, A. A first principles comparison of the mechanism and site requirements for the electrocatalytic oxidation of methanol and formic acid over Pt. **Faraday Discuss.**, v. 140, p. 363-378, 2008.
- [130] SPENDELOW, J. S.; GOODPASTER, J. D.; KENIS, P. J. A.; WIECKOWSKI, A. Methanol dehydrogenation and oxidation on Pt(111) in alkaline solutions. **Langmuir**, v. 22, p. 10457-10464, 2006.
- [131] DE LIMA, R. B.; PAGANIN, V.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. On the electrooxidation of ethylene glycol. **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 85-91, 2003.

[132] FAN, Y. J.; ZHOU, Z. Y.; ZHEN, C. H.; CHEN, S. P.; SUN, S. G. Kinetics of dissociative adsorption of ethylene glycol on Pt(s)-[n(100)x(111)] electrodes in acid solutions. **Electrochem. Commun.**, v. 13, p. 506-508, 2011.

[133] CHANG, S. C.; HO, Y.; WEAVER, M. J. Applications of real-time FTIR spectroscopy to the elucidation of complex electroorganic pathways: electrooxidation of ethylene glycol on gold, platinum, and nickel in alkaline solution. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 113, p. 9506-9513, 1991.

[134] SPENDELOW, J. S.; WIECKOWSKI, A. Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 9, 2654-2675, 2007.

[135] SANTASALO, A.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; SOLLA-GULLÓN, J.; BERNÁ, A.; KALLIO, T.; FELIU, J. M. Electrooxidation of methanol and 2-propanol mixtures at platinum single crystal electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 54, p. 6576-6583, 2009.

[136] GELLMAN, A. J.; DAI, Q. Mechanism of  $\beta$ -hydride elimination in adsorbed alkoxides. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 115, p. 714-722, 1993.

[137] HILAL, S. H.; BORNANDER, L. L.; CARREIRA, L. A. Hydration equilibrium constants of aldehydes, ketones and quinazolines. **QSAR Comb. Sci.**, v. 24, p. 631-638, 2005.

[138] VIJH, A. K.; CONWAY, B. E. Electrode kinetic aspects of the Kolbe reaction. **Chem. Rev.**, v. 67, n. 6, p. 623-664, 1967.

[139] KOCHI, J. K. A new method for halodecarboxylation of acids using Lead(IV) acetate. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 87, n. 11, p. 2500-2502, 1965.