Eduardo Gonçalves Ciapina

**Estudo da eletro-oxidação de monóxido de carbono sobre
eletrocatalisadores suportados por espectroscopia de
impedância eletroquímica**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade de
São Paulo, para a obtenção do título de
Mestre em Ciências (Físico-química).

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Rafael González

São Carlos

2006

Dedicatória

*Aos meus queridos pais,
Oswaldo e Fátima, com todo o
meu amor e carinho. A eles, a
minha eterna gratidão.*

***“Tudo posso nAquele
que me fortalece”.***
Filipenses,4, 13.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, de todo o coração, por dar-me todas as condições necessárias para a realização de mais este sonho. Sem a ajuda dEle, não teria conseguido vencer mais esta etapa da minha vida.

Agradeço a toda a minha família pelo apoio, incentivo, paciência e compreensão, em especial meus pais, meu irmão Vitor, minha namorada Andreza e todos os meus amigos que sempre acompanharam de perto a minha caminhada. Estou muito agradecido ao Rodrigo, Flávio e Daniele pela leitura e correção deste texto.

Agradeço imensamente ao Prof. Dr. Ernesto Rafael González pela orientação, amizade, conselhos, ensinamentos e discussões, as quais foram de extrema importância para minha formação pessoal e profissional.

Agradeço a todo o pessoal do laboratório do Grupo de Eletroquímica (a lista seria grande), os quais tiveram uma participação muito ativa nas discussões sobre problemas experimentais e teóricos e, desta forma, também contribuíram grandemente para a minha formação. Gostaria de agradecer à Dra. Dayse C. Azevedo pela ajuda inicial na parte experimental deste trabalho. Sou muito grato aos amigos Flavio Colmati e Luciano dos Santos pela ajuda na preparação dos catalisadores.

Agradeço, também, a todos os professores que contribuíram para a minha formação durante o mestrado aqui no IQSC, dentre eles os professores Wolf Vielstich e Teresa Iwasita, Prof. Dr. Edson Ticianelli, Prof. Dr. Francisco Nart, e ao prof. Dr. Germano Tremiliosi. Agradeço também ao prof. Dr. Andrzej Lasia, Universidade de Sherbrooke, Canadá, pelas valiosas dicas e ensinamentos em Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, durante um curso ministrado aqui no IQSC.

Agradeço a FAPESP pela bolsa de mestrado concedida (protocolo 04/04641-1) e ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) pelas facilidades na utilização das linhas de Difração de Raio-X. Enfim, obrigado a todos que contribuíram direta ou indiretamente à realização deste trabalho.

Lista de Tabelas

Tabela nº.	Título da Tabela:	Página
Tabela 1:	Energia de adsorção em eV relativo a CO(g) e H ₂ O(g)	23
Tabela 2:	Composição, parâmetro de rede e tamanho médio de cristalitos para os materiais preparados com 20 % (em massa) de metal / carbono	45

Lista de Figuras

Figura nº.	Título da Figura:	Página
Figura 1:	Esquema geral de uma célula a combustível de eletrólito polimérico sólido operando com os gases H ₂ (anodo) e O ₂ (cátodo)	15
Figura 2:	Densidade de estados (DOS – Density of states) projetados para os orbitais 5σ e 2π* do CO: no vácuo e sobre Al(111) e Pt(111). A direita estão representados as densidades de estado para banda d da Pt(111)	21
Figura 3:	Voltametria Stripping de uma camada saturada de CO ads em Pt(111) em solução de HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ em diferentes potenciais de adsorção: (a) 0,37 V e (b) 0,05 V	25
Figura 4:	(A) Imagens de STM e (B) Espectros de FTIR-in situ de CO adsorvido em Pt(111) na presença de CO dissolvido em HClO ₄ 0,1M. Em (A): (a) Estrutura (2x2)-3CO obtida a 0,05 V (ERH). (b) Estrutura (√19 x √19)23,4°-13CO obtida em 0,4 V (ERH)	27
Figura 5:	Esquema simplificado do eletrodo disco rotatório de camada ultrafina. As espessuras relativas ao filme de Nafion® e a camada catalítica estão indicadas na Figura	36
Figura 6:	Padrão de difração para Pt/C (20% massa) e linhas de referencia para Pt	40
Figura 7:	Padrão de difração para Pt ₇₅ Sn ₂₅ /C (20% massa de metal / carbono) e linhas de referencia para Pt.	41
Figura 8:	Padrão de difração para Pt ₆₅ Ru ₃₅ /C (20% massa de metal / carbono) obtido com 40 x 10 ³ contagem por segundo (cps) no monitor; Linhas de referência para Pt	43
Figura 9:	Voltamograma cíclico da Pt/C em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ obtido em 20 mV s ⁻¹ .	46
Figura 10:	Stripping de CO para um eletrodo de Pt/C em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 20 mV s ⁻¹ . (___) Stripping de uma monocamada de CO durante a varredura anódica; (---) voltamograma base obtido na mesma velocidade de varredura	47
Figura 11:	Voltametria de CO em solução a 20 mV s ⁻¹ sobre Pt/C em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ . Velocidade de rotação do eletrodo = 400 rpm	49
Figura 12:	Curva de polarização em estado estacionário para a eletro-oxidação de CO sobre Pt/C. Velocidade de rotação do eletrodo = 400 rpm	50
Figura 13	Voltamograma cíclico da Pt ₇₅ Sn ₂₅ /C em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ obtido em 20 mV s ⁻¹ .	52
Figura 14	Stripping de CO para um eletrodo de Pt ₇₅ Sn ₂₅ /C em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 20 mV s ⁻¹ . (___) Stripping de uma monocamada de CO durante a varredura anódica; (---) voltamograma base obtido na mesma velocidade de varredura	53
Figura 15	Voltametria de CO em solução a 20 mV s ⁻¹ sobre Pt ₇₅ Sn ₂₅ /C em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ . Velocidade de rotação do eletrodo = 400 rpm	54

Figura 16	Comparação entre a voltametria “stripping de CO” e a Voltametria de CO em solução a 20 mV s^{-1} sobre $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	55
Figura 17	Curva de polarização em estado estacionário para a eletro-oxidação de CO sobre $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$. Velocidade de rotação do eletrodo = 400 rpm.	56
Figura 18	Voltamograma cíclico da $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ obtido em 20 mV s^{-1} .	57
Figura 19	Stripping de CO para um eletrodo de $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} . (—) Stripping de uma monocamada de CO durante a varredura anódica; (---) voltamograma base obtido na mesma velocidade de varredura.	58
Figura 20	Voltametria de $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$ em uma solução saturada com CO a 20 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo = 400 rpm.	59
Figura 21	Curva de polarização em estado estacionário para a eletro-oxidação de CO sobre $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$. Velocidade de rotação do eletrodo = 400 rpm.	60
Figura 22	Comparação entre as varreduras anódicas de “Stripping de CO” para um eletrodos de $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$, $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$ e Pt/C em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} . (—) Stripping de uma monocamada de CO durante a varredura anódica; (---) voltamograma base obtido na mesma velocidade de varredura. Correntes normalizadas pela área ativa dos materiais.	62
Figura 23	Curvas de polarização em estado estacionário para a oxidação de CO em uma solução saturada de CO sobre $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$, $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$ e Pt/C .	64
Figura 24	(A) Espectros de Nyquist e (B) de Bode para o ângulo de fase obtidos nos potenciais indicados para Pt/C em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.	68
Figura 25	Espectros de Nyquist obtidos em 0,500, 0,850, 0,875 e 0,900 V durante a oxidação de CO em Pt/C . Os pontos representam os resultados experimentais e as linhas contínuas representam o ajuste realizado por meio de circuitos equivalentes.	69
Figura 26	Diagrama de Bode do ângulo de fase para a oxidação de CO em Pt/C para diferentes potenciais. Os pontos representam os resultados experimentais e as linhas contínuas representam o ajuste realizado por meio de circuitos equivalentes..	70
Figura 27	Espectros de Nyquist para a oxidação de CO em solução com diferentes velocidades de rotação angular do eletrodo, como indicado na Figura.	71
Figura 28	Circuito Equivalente utilizado para o ajuste dos resultados experimentais.	72
Figura 29	Comportamento da resistência de transferência de carga em função do potencial eletrodo. Os valores foram encontrados através do ajuste dos resultados experimentais com um circuito equivalente.	73
Figura 30	Valores médios da capacidade da dupla camada para Pt/C em uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ saturada com CO.	75
Figura 31	(A) Diagramas de Nyquist e (B) Diagramas de Bode do ângulo de fase em função da frequência da perturbação para $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$ na em eletrólito suporte (ausência de CO em solução).	77
Figura 32	(A) Diagramas de Nyquist e (B) Diagramas de Bode do ângulo de fase em função da frequência da perturbação para diferentes potenciais. Os pontos	79

representam os resultados experimentais e as linhas contínuas são referentes ao ajuste.

- Figura 33** (A) Valores médios da capacidade da dupla camada para $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$ em uma solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com CO em função do potencial. (B) Resistência de transferência de carga para a reação em função do potencial. **80**
- Figura 34** (A) Diagramas de Nyquist e (B) Diagramas de Bode do ângulo de fase em função da frequência da perturbação. **81**
- Figura 35** (A) Diagramas de Nyquist e (B) Diagramas de Bode do ângulo de fase em função da frequência da perturbação **82**
- Figura 36** Diagramas de Bode do ângulo de fase em função da frequência da perturbação para $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$, $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$ e Pt/C . **83**
- Figura 37** Resistência de transferência de carga em função do potencial eletrodo. (-■-) $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$, (-■-) $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$ e (-■-) Pt/C . **84**

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	14
1.1.	Eletro-oxidação de Monóxido de carbono: Aspectos Fundamentais	20
1.1.1.	Adsorção de CO em superfícies metálicas	20
1.1.2.	Cálculos Teóricos	22
1.1.3.	Adsorção e eletro-oxidação de CO: aspectos experimentais	24
1.2.	A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica aplicada aos estudos em Células a Combustível	28
2.	OBJETIVOS	31
3.	EXPERIMENTAL	32
3.1.	Materiais	32
3.2.	Equipamentos e Metodologias	33
3.2.1.	Preparação e caracterização dos catalisadores dispersos em carbono	33
3.2.2.	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX)	34
3.2.3.	Difração de Raio-X (DRX)	34
3.2.4.	Preparação do eletrodo de trabalho	35
3.2.5.	Voltametria Cíclica	36
3.2.6.	Stripping de CO	36
3.2.7.	Polarização em Estado Estacionário	37
3.2.8.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	37
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1.	Difração de Raio-X e EDX	39
4.1.1.	Pt/C	40
4.1.2.	Pt ₇₅ Sn ₂₅ /C	41
4.1.3.	Pt ₆₅ Ru ₃₅ /C	43
4.2.	Estudos Eletroquímicos	45
4.2.1	Voltametria Cíclica da superfície, Stripping de CO, Voltametria Cíclica com CO em solução e Polarização em Estado Estacionário	45
4.2.1.1.	Pt/C	45
4.2.1.2.	Pt ₇₅ Sn ₂₅ /C	51
4.2.1.3.	Pt ₆₅ Ru ₃₅ /C	56
4.2.1.4.	Stripping de CO – Análise comparativa	60
4.6.1.5.	Polarização em estado Estacionário: Análise Comparativa	63

4.2.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	65
4.2.1.	Pt/C	67
4.2.2.	Pt ₇₅ Sn ₂₅ /C	76
4.2.3.	Pt ₆₅ Ru ₃₅ /C	80
4.2.4.	Análise comparativa entre os materiais estudados	83
5.	CONCLUSÕES	86
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

Resumo

Neste trabalho foram estudados aspectos cinéticos da eletro-oxidação de monóxido de carbono (CO) sobre Pt/C, Pt₇₅Sn₂₅/C, Pt₆₅Ru₃₅/C por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Os materiais foram preparados por redução com ácido fórmico. As composições obtidas por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDX) para os materiais bimetálicos PtSn/C e PtRu/C foram de 77:23 e 64:36, respectivamente. Por meio da Difração de Raio-X (DRX) de alta intensidade as estruturas e as diferentes fases presentes no material puderam ser determinadas. A análise de DRX para Pt₇₅Sn₂₅/C revelou uma formação parcial de liga e a presença da fase SnO₂. Não foi verificada a formação de liga para Pt₆₅Ru₃₅/C. Estudos potenciodinâmicos da reação de eletro-oxidação de CO em uma solução saturada por CO comparada com a voltametria *stripping* de CO confirmaram a presença de adsorção competitiva de CO e espécies que contém oxigênio na superfície da Pt e Pt₆₅Ru₃₅/C, enquanto que para Pt₇₅Sn₂₅/C não foi verificada a competição por sítios na superfície. Os experimentos de EIE foram realizados em duas condições diferentes: i) na ausência de CO em solução e ii) na presença de CO em solução. Por meio de circuitos equivalentes foram obtidos para os materiais estudados parâmetros cinéticos, como a Resistência de transferência de carga (R_{tc}). A capacidade média da dupla camada (C_{dc}) também foi estimada por meio do circuito equivalente e mostrou ser dependente do grau de recobrimento de CO na superfície (θ_{CO}). A relação entre (θ_{CO}) e a R_{tc} também foi discutida. Por meio da EIE foi demonstrado que a R_{tc} para a reação de eletro-oxidação de CO em Pt₇₅Sn₂₅/C é muito menor comparada à Pt/C e Pt₆₅Ru₃₅/C, relacionado à presença de espécies que contém oxigênio já presentes na fase SnO₂ do material como também à um processo de adsorção mais rápido neste material do que em Pt/C e Pt₆₅Ru₃₅/C.

Abstract

In this work, kinetic aspects of CO electro-oxidation on Pt/C, Pt₇₅Sn₂₅/C and Pt₆₅Ru₃₅/C prepared by chemical reduction with formic acid were studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The bulk composition of the as-prepared PtSn/C and PtRu/C bimetallic materials, analyzed by EDX, was 77:23 and 64:36, respectively. Using high intensity XRD measurements the bulk structure and phase determinations could be established. The analysis of the XRD profiles of Pt₇₅Sn₂₅/C revealed partial alloy formation and the presence of a SnO₂ phase. For Pt₆₅Ru₃₅/C, no alloy formation was verified. Potentiodynamic oxidation of CO in a CO-saturated solution compared with CO stripping voltammetry pointed out the presence of competitive adsorption between CO and oxygen containing species on the surface of Pt/C and Pt₆₅Ru₃₅/C while for Pt₇₅Sn₂₅/C no competition for surface sites was verified. Impedance measurements were conducted in two different conditions: i) in the absence of CO in solution and ii) in a CO saturated solution. Provided by an equivalent circuit the charge transfer resistance (R_{ct}), was obtained for the studied materials. The mean double layer capacitance (C_{dl}) was also estimated from circuit parameters and revealed its dependence on the carbon monoxide surface coverage (θ_{CO}). Furthermore, the relation between the θ_{CO} and the charge transfer resistance for the reaction is discussed. Using EIS it was demonstrated that the R_{ct} for the carbon monoxide electro-oxidation reaction on Pt₇₅Sn₂₅/C is much lower than on Pt/C and Pt₆₅Ru₃₅/C, which was related to the presence of oxygen-containing species already present in the SnO₂ phase as well as to the faster adsorption processes on this material compared to Pt/C and Pt₆₅Ru₃₅/C.

1. INTRODUÇÃO

O elevado desenvolvimento e a complexa infra-estrutura da sociedade atual estão baseados quase que completamente na queima de combustíveis fósseis para a geração de energia. Entretanto, o consumo indiscriminado desses combustíveis trouxe, também, algumas consequências, tais como a crescente poluição ambiental e todos os variados problemas oriundos da degradação do meio ambiente, como inúmeros males de saúde até alterações no clima devido ao aquecimento global.

Nesse contexto, a busca por fontes alternativas de energia, sobretudo mais limpas e eficientes, tornou-se um desafio de extrema importância. Uma interessante e promissora proposta que pode contribuir para solucionar essa problemática energética é o uso de células a combustível [1-3]. Destinadas para diversas aplicações tecnológicas (tração de veículos automotivos, geração de eletricidade em lugares de difícil acesso às redes hidrelétricas, ou ainda como fonte de energia para equipamentos portáteis), as células a combustível são sistemas eletroquímicos que, à medida que forem fornecidos os reagentes, convertem energia química proveniente desses combustíveis diversos em energia elétrica.

Em sua configuração básica, as células a combustível ácidas são compostas de dois eletrodos separados por um eletrólito. No eletrodo negativo, o ânodo, ocorre a oxidação do combustível utilizado (hidrogênio, metanol ou outros combustíveis) e a formação de prótons transportados através do eletrólito; no positivo, o cátodo, acontece a reação de redução do oxigênio do ar, com a formação de água. Para completar o circuito, há circulação dos elétrons (provenientes da reação de oxidação

dos combustíveis no ânodo) no circuito externo, os quais são responsáveis pela realização do trabalho elétrico.

As células a combustível podem ser classificadas pelo eletrólito utilizado e, conseqüentemente, sua temperatura de operação, em cinco tipos: células de óxidos sólidos (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC), de carbonatos fundidos (*Molten Carbonate Fuel Cell*, MCFC), conhecidas como células de alta temperatura de operação (> 600 °C), e as células de baixa temperatura de operação (< 200 °C), como as células que utilizam membrana de intercâmbio de prótons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, PEMFC), as células alcalinas (*Alcaline Fuel Cells*, AFC) e as células de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cell*, PAFC) [2,4]. A Figura 1, abaixo, mostra o esquema geral de uma célula a combustível de eletrólito polimérico sólido.

Figura 1: Esquema geral de uma célula a combustível de eletrólito polimérico sólido operando com os gases H_2 (ânodo) e O_2 (cátodo).

Nas células a combustível de baixa temperatura de operação (60-200 °C), tanto a reação de oxidação do combustível quanto a redução de oxigênio requerem

o uso de materiais eletródicos de elevada atividade catalítica (eletrocatalisadores) para aumentar a velocidade de tais reações. Nesse sentido, a pesquisa em eletrocatalise, tanto em aspectos fundamentais quanto tecnológicos, é de extrema relevância [5].

De maneira geral, a platina (Pt) é o mais eficiente material utilizado como eletrocatalisador, sendo empregado na forma de material suportado, isto é, nanopartículas metálicas de 2-15 nm constituídas de platina ou ligas de platina geralmente com metais de transição, ancoradas em carbono de alta área superficial ($> 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Uma das principais limitações ao uso das células a combustível de baixa temperatura de operação é o forte efeito de desativação do ânodo devido à passivação da superfície do eletrocatalisador por espécies adsorvidas na superfície, provenientes ora como contaminante do combustível utilizado (gás hidrogênio obtido de processos de reforma a vapor), ora produzido “*in situ*” como intermediário das reações de oxidação do combustível, como ocorre nas células de metanol e de etanol direto. A remoção oxidativa destes adsorbatos, entretanto, geralmente ocorre em elevados potenciais, inadequados para a operação de sistemas práticos.

O principal adsorbato encontrado tanto nas células ácidas de H_2/O_2 quanto nas células de metanol direto (*Direct Methanol Fuel Cell*, DMFC) é o monóxido de carbono, presente como contaminante no hidrogênio, ou, a exemplo do que ocorre nas DMFC, como intermediário na reação de oxidação direta do metanol. Devido à sua forte adsorção na superfície da platina, as moléculas de CO adsorvidas bloqueiam os sítios ativos desse eletrocatalisador, fazendo com que a eficiência do mesmo diminua (processo conhecido como “*envenenamento*” do metal). Nas células a combustível de eletrólito polimérico sólido (PEMFC) alimentadas com hidrogênio,

quantidades de CO tão baixas quanto 20 ppm no hidrogênio envenenam os eletrocatalisadores no ânodo, particularmente a platina.

Desde que foi proposto, em 1964, por Gilman [6], o mecanismo de pares-reagentes, do tipo Langmuir-Hinshelwood, é o mecanismo adotado até hoje para a oxidação eletroquímica de CO adsorvido. Segundo este tipo de reação, o CO_{ads} reage com espécies oxigenadas superficiais, simbolizados por OH_{ads} , provenientes da água (embora a natureza destas espécies não esteja ainda bem definida) em sítios adjacentes, para formar CO_2 . A reação global do processo seria dada por:

no qual o símbolo * indica à sítios livres na superfície do catalisador. A velocidade da última etapa (reação 4) da reação depende de maneira marcante da velocidade de difusão superficial dos reagentes que, por sua vez, determinam a distribuição espacial dos reagentes na superfície. Nesse sentido, a partir de dois casos limites, conhecidos como “*aproximação do campo médio*” (assume que as espécies são imóveis) e o “*modelo de crescimento por nucleação*” (assume que os reagentes são perfeitamente misturados na superfície e que a reação é proporcional aos recobrimentos médios dos parceiros reacionais), podemos escrever expressões analíticas para a velocidade da reação [7].

Apesar da aparente simplicidade, a reação de eletro-oxidação de CO apresenta um comportamento extremamente complexo na interface eletroquímica eletrodo / solução que depende de vários fatores, como a estrutura da superfície, potencial de adsorção e grau de recobrimento, além de outros fatores a estes relacionados, como a presença de um segundo metal, como é o caso dos materiais bimetálicos e a presença ou não de CO em solução e de espécies oxigenadas [8].

Em ânodos que utilizam somente platina (Pt) como eletrocatalisador, esta reação só atinge densidades de corrente consideráveis acima de 0,8 V, um valor inaceitável para fins práticos, obviamente. A pesquisa está, portanto, voltada ao desenvolvimento de catalisadores mais tolerantes e mais eficientes, isto é, materiais que possam oxidar moléculas de CO em potenciais que sejam adequados do ponto de vista prático, o que é entre de 0,3 e 0,5 V no ânodo.

Dentre as principais alternativas para contornar ou, pelo menos, amenizar esse problema aparece a utilização de ligas binárias de platina, nas quais o segundo metal tem a propriedade de formar espécies oxigenadas em potenciais mais baixos que a platina. Assim, ligas como PtRu, PtSn e PtMo são os materiais que têm apresentado melhores resultados frente ao problema do envenenamento do ânodo por CO e por outros adsorbatos. Atualmente, esses materiais bimetálicos estão sendo estudados por diferentes técnicas eletroquímicas e sob diferentes ópticas, tanto no aspecto tecnológico quanto no fundamental.

A maioria dos trabalhos descreve o desempenho de células a combustível unitárias visando o desenvolvimento de novos materiais mais tolerantes e mais eficientes na oxidação do CO, bem como a utilização de filtros para que os gases reagentes possam chegar à camada catalítica com quantidades mínimas de contaminantes [9]. Em relação aos estudos fundamentais, uma grande variedade de

trabalhos pode ser encontrada, utilizando desde eletrodos lisos, com superfícies com composição e estruturas bem definidas (monocristais e ligas metalúrgicas), até materiais suportados, os mesmos utilizados nas células a combustível. Entretanto, deve-se ressaltar o importante papel do estudo dos catalisadores suportados no contexto de pesquisa e desenvolvimento de células a combustível, visto que nem sempre é possível prever as propriedades eletroquímicas desses materiais suportados partindo-se dos resultados obtidos com eletrodos lisos e com superfícies bem definidas. Esse problema de “*material gap*”, como é frequentemente chamado, somente pode ser contornado através de estudos fundamentais que utilizam esses materiais [10,11]. Nesse sentido, o presente trabalho está dirigido a um melhor entendimento desses materiais suportados.

A elevada atividade eletrocatalítica dessas superfícies bimetálicas comparadas com Pt, por exemplo, é geralmente explicada por dois efeitos, ou por uma combinação dos mesmos: o *efeito bifuncional* [12,13] e o *efeito eletrônico* [14]. No efeito bifuncional, o sistema bimetálico apresenta um sinergismo entre os elementos que o compõem de tal forma que a superfície do material seja mais ativa que a dos elementos puros. Por outro lado, o efeito eletrônico, também chamado de *efeito ligante*, está relacionado com o fato de que um dos elementos alteraria a estrutura eletrônica do outro para gerar uma superfície com uma atividade catalítica superior aos elementos separados.

Esses mecanismos através dos quais estes materiais bimetálicos atuam vêm sendo exaustivamente estudados com diferentes abordagens, desde cálculos teóricos baseados na Teoria de Densidade Funcional (DFT, do inglês, “*Density Functional Theory*”) e em estudos em ultra alto vácuo, até, evidentemente, em sistemas eletroquímicos. De maneira geral, no mecanismo bifuncional, o segundo

metal teria a finalidade de formar espécies oxigenadas em potenciais menores (menos positivos) do que a Pt, favorecendo a reação de oxidação de CO (ver equações 1-4), enquanto que, no mecanismo eletrônico, o segundo metal, ao mudar a estrutura eletrônica da Pt, enfraqueceria a ligação Pt-CO, fazendo com que o monóxido de carbono fosse oxidado mais facilmente.

Para compreendermos melhor os efeitos descritos, precisamos entender um pouco mais o fenômeno da adsorção de CO em Pt e as conseqüências de se formar uma liga ou modificar a Pt com um segundo átomo metálico, como Ru ou Sn, por exemplo. Esta discussão será feita a seguir.

1.1. Eletro-oxidação de Monóxido de carbono:

Aspectos Fundamentais

1.1.1. *Adsorção de CO com superfícies metálicas*

De um modo geral, a ligação de CO com superfícies metálicas é descrita em termos de uma doação eletrônica dos orbitais 5σ para o metal com a retro-doação do metal para os orbitais $2\pi^*$ do CO. Mais especificamente, utilizando-se o modelo apresentado por Hammer e Norskov [15,16], é possível entender as mudanças na estrutura eletrônica durante a adsorção de CO através de um processo de duas etapas, como mostra a Figura 2.

Figura 2: Densidade de estados (DOS – Density of states) projetados para os orbitais 5σ e $2\pi^*$ do CO: no vácuo e sobre Al(111) e Pt(111). À direita estão representados as densidades de estado para banda d da Pt(111). Figura retirada de [15].

Quando um átomo ou molécula é adsorvida em um metal que não possua orbitais de valência d , como o Al(111), por exemplo, o estado eletrônico do adsorbato é alargado, sofrendo um abaixamento de energia quando interage com os estados sp contínuos do metal. Entretanto, para metais nobres e de transição, além das bandas sp que fazem a ligação com o adsorbato existem os estados referentes à banda d que permitem uma maior interação entre a superfície e o adsorbato, levando a um ajuste dos orbitais 5σ e $2\pi^*$ do CO para estados ligantes $5\sigma-d$ acima da banda d e estados antiligantes $2\pi^*-d$ abaixo, como ilustra a Figura 2, um comportamento bem característico para o caso de adsorção forte [16]. Analisando as interações de CO com diferentes metais, os autores concluem que um dos parâmetros-chave que determina a força de ligação é a energia do centro da banda d , visto que uma maior energia do centro da banda d indica uma maior força de adsorção. Assim, tendo-se em vista tanto o efeito ligante quanto o efeito bifuncional, os cálculos de DFT podem fornecer informações a respeito de quais superfícies apresentariam os valores mais adequados de energia de ligação entre metal-CO e metal-OH, como ficará claro nas discussões que se seguem.

1.1.2. *Cálculos teóricos*

Como apontado por Koper [17], em relação à tolerância ao CO na reação de oxidação de hidrogênio, há um consenso na comunidade científica que o efeito eletrônico seja o mecanismo dominante. Estes resultados estão baseados tanto em experimentos realizados em ultra alto vácuo quanto em cálculos teóricos, os quais indicam que a presença de Ru na superfície da Pt enfraquece a ligação Pt-CO, diminuindo, portanto, o grau de recobrimento de CO na superfície, fornecendo mais sítios livres de Pt disponíveis para a dissociação de hidrogênio.

De fato, os cálculos realizados por Hammer e Norskov [15,16] têm mostrado que, em ligas de PtRu, há um abaixamento dos estados da banda *d* da Pt, enfraquecendo, portanto, a ligação Pt-CO. Por outro lado, em relação ao Ru, ocorre uma elevação do centro da banda *d*, gerando ligações mais fortes Ru-CO [18]. Da mesma forma, a interação de OH com Ru é mais forte do que com Pt. No caso de materiais bimetálicos PtSn também ocorre um abaixamento dos níveis da banda *d* da Pt, mas esta diminuição não é grande o suficiente para explicar as baixas energias de ligação de Pt-CO nestes sistemas [19].

Assim, há a necessidade de se considerar a interação de CO com átomos de Sn na superfície do material. Realmente, em trabalhos mais antigos, como de Wang et al. [20], já havia evidências de uma espécie de CO fracamente adsorvida em ligas Pt₃Sn(111), responsáveis pela elevada atividade catalítica deste material frente à oxidação de CO em solução saturada deste gás.

A Tabela 1 mostra os resultados das energias de ligação apresentados por Liu e Norskov [19]:

Tabela 1: Energia de adsorção em eV relativo a CO(g) e H₂O(g)

	Pt(111)		Pt _{0,5} Ru _{0,5} (111)		Pt ₃ Sn (111)	
	Calculado	Experimental	Pt	Ru	Pt	Sn
E_{OH}	0,88	0,73	0,94	0,17	0,63	0,55
E_{CO}	- 1,39	- 1,43	- 1,20	- 1,70	- 0,98	> 0

Como pode ser visto na Tabela 1, em todos os sistemas bimetálicos, a energia de adsorção entre Pt e CO é menor do que em Pt pura. Outro fato interessante é que CO não possui afinidade por Sn. Esses fatos possuem uma importante consequência na eletro-oxidação de CO.

Considerando-se a oxidação eletroquímica do monóxido de carbono em sistemas bimetálicos, isto é, PtRu ou PtSn, o efeito bifuncional é o mecanismo mais dominante, no qual o elemento Ru ou Sn fornece às espécies doadoras de oxigênio, geralmente descritos como OH_{ads}, embora a natureza exata dessas espécies ainda não sejam conhecida, com a consequente reação com moléculas de CO adsorvidas na superfície da Pt para gerar CO₂, segundo a reação geral:

Entretanto, este mecanismo não leva em consideração uma possível mudança da energia de ligação de CO com Pt induzida por Ru ou Sn (isto é, o efeito

ligante descrito anteriormente) nem descreve diretamente o efeito da adsorção competitiva de CO e OH em sítios de Ru, por exemplo.

Nesse sentido, tanto resultados obtidos por cálculos teóricos quanto por experimentos eletroquímicos utilizando superfícies bem definidas de PtSn têm mostrado que os materiais bimetálicos PtSn são catalisadores muito mais eficientes do que PtRu, devido à adsorção preferencial de OH em sítios de Sn e à falta de adsorção de OH em sítios de Pt (ver Tabela 1). Esta falta de competição por sítios ativos em conjunto com os baixos potenciais necessários para a formação de espécies oxigenadas em sítios de Sn explicam o motivo deste sistema apresentar uma elevada atividade catalítica frente à reação de oxidação eletroquímica de CO.

Deve-se destacar, entretanto, que muitas questões a respeito destes materiais ainda não estão bem esclarecidas e, por esse motivo, estudos da reação de eletro-oxidação de CO com diferentes técnicas são extremamente necessários para a aquisição de novas informações a respeito desta reação nas células a combustível.

1.1.3. Adsorção e eletro-oxidação de CO: aspectos experimentais

A oxidação eletroquímica de CO_{ads} em Pt é uma reação amplamente estudada em eletroquímica e tem uma forte dependência da estrutura da camada de CO adsorvida na superfície [8]. Por exemplo, especificamente no caso de experimentos de oxidação de uma monocamada de CO adsorvido, denominado de “*stripping de CO*”, o perfil voltamétrico pode apresentar diferentes comportamentos

dependendo de alguns fatores experimentais, como o potencial no qual o CO é adsorvido. Na Figura 3, pode-se ver claramente que, para potenciais de adsorção situados dentro da região da dupla camada da Pt (111) ($> 0,3$ V), a oxidação do CO acontece em um intervalo bem definido de potenciais, delimitando um pico de oxidação em aproximadamente 0,74 V. Entretanto, para potenciais de adsorção mais baixos que 0,3 V, além do pico principal, uma região denominada de “pré-pico” aparece em cerca de 0,5 V.

Figura 3: Voltametria “stripping” de uma camada de CO ads em Pt(111) em solução de HClO_4 0,1 mol L^{-1} em diferentes potenciais de adsorção: (a) 0,37 V e (b) 0,05 V. (Figura retirada da ref. 8)

Comportamento semelhante foi encontrado por Markovic e colaboradores [21] durante a oxidação (stripping) de CO em Pt(111) em meio de H_2SO_4 0,5 M. Entretanto, a região do pré-pico somente é encontrada ao se utilizar um potencial de adsorção menor que 0,15 V. Neste trabalho, os autores concluíram que para potenciais de adsorção $< 0,15$ V um tipo de CO fracamente adsorvido é formado, o qual é responsável pela região de pré-pico. Ademais, quando utilizamos um potencial de adsorção maior que 0,15 V e depois retiramos o CO da solução com

algum gás inerte (argônio, nitrogênio) as moléculas de CO fracamente adsorvidas seriam removidas da superfície e, desta forma, a estrutura inicial passaria por um processo de relaxação e daria lugar ao outro tipo de estrutura de CO, mais fortemente adsorvido, observando, portanto, apenas um pico no stripping.

Como apontado por Iwasita [8], esta região do pré-pico não deve ser menosprezada, pois ela fornece a importante informação de que, mesmo que ela represente uma pequena fração do CO total, existe um modo pelo qual o CO pode ser oxidado em baixos potenciais. Assim, a compreensão do modo pelo qual se dá a oxidação de CO nas diferentes condições experimentais é de extremo interesse dentro da eletrocatalise nas células a combustível.

Trabalhos com superfícies monocristalinas utilizando técnicas como *Scanning Electron Microscopy* (STM) e *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) *-in situ* vem contribuindo, e de maneira significativa, para um maior entendimento da reação em questão, principalmente no que diz respeito ao modo de como a estrutura da superfície metálica e o potencial de adsorção influenciam da estrutura da *ad-camada* de CO adsorvido. Weaver e colaboradores [22] mostraram por imagens de STM e por FTIR-*in situ* (Figura 4) que é possível observar em potenciais abaixo de 0,4 V um tipo de estrutura compacta denominada (2x2)-3CO, que corresponde a um grau de recobrimento de 75%. Para um potencial de adsorção de 0,4 V, um outro tipo de estrutura é observado, $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})_{23,4^\circ}$ -13CO, o qual apresenta um grau de recobrimento menor, de 68%. Resultados semelhantes foram encontrados por medidas de espelhamento de Raio-X, os quais mostram que a estrutura (2x2)-3CO é ordenada enquanto que a estrutura de CO adsorvido $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})_{23,4^\circ}$ -13CO não apresenta ordem de longo alcance [21]. Na Figura 4B, é possível verificar a presença de 2 formas de CO adsorvido na superfície do eletrodo a 0,05 V: a forma

linear (2066 cm^{-1}) e a triplamente ligada à superfície, em 1773 cm^{-1} . Em $0,4\text{ V}$, além do CO ligado linearmente (banda em 2073 cm^{-1}), há o CO ligado “em ponte”, o qual apresenta uma banda em 1850 cm^{-1} .

Figura 4: (A) Imagens de STM e (B) Espectros de FTIR-in situ de CO adsorvido em Pt (111) na presença de CO dissolvido em HClO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$. Em (A): (a) Estrutura (2×2) -3CO obtida a $0,05\text{ V}$ (ERH). (b) Estrutura $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})23,4^\circ$ -13 CO obtida em $0,4\text{ V}$ (ERH). Figuras retiradas da ref. 22.

Diversos trabalhos mostram que, assim como a oxidação de uma monocamada de CO_{ads} , a oxidação de CO dissolvido em solução sobre platina também mostra uma marcante dependência do *potencial de adsorção* [8].

Nesse sentido, uma ampla discussão a respeito da multiplicidade de picos de oxidação encontrados durante a varredura anódica relacionados à forma de ligação de CO com a superfície são encontrados em trabalhos de Vielstich e colaboradores [23] e Markovic et al. [21]. Ademais, alguns estudos realizados com nanopartículas de Pt mostram que o tamanho destas pode influenciar a ocupação dos orbitais *d* destes materiais [24,25]. Pode-se inferir, portanto, que este fenômeno poderia

influenciar a energia de adsorção das moléculas de CO, visto que a ligação desta molécula com a superfície é muito influenciada pela estrutura eletrônica do metal, como descrito anteriormente.

Como podemos perceber, de fato, tanto o processo de adsorção de CO quanto a eletro-oxidação de CO na interface eletroquímica é um tema relativamente complexo. Assim, pelo exposto nesta e na secção anterior, muitas questões a respeito desta reação ainda não estão esclarecidas e somente o estudo desta reação com diferentes abordagens e diferentes técnicas poderá gerar novas idéias a respeito do comportamento da eletro-oxidação de CO na interface eletroquímica.

1.2. *A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica aplicada aos estudos em Células a Combustível*

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma poderosa ferramenta para a caracterização de processos eletródicos e do comportamento de interfaces complexas, fornecendo importantes informações a respeito dos diferentes processos envolvidos nas reações em estudo e, conseqüentemente, sobre o mecanismo destas reações [26-29]. Entretanto, a maioria dos trabalhos que utilizam a EIE dentro do contexto de pesquisa e desenvolvimento de células a combustível de baixa temperatura de operação emprega esta técnica para diagnosticar o desempenho da célula como um todo, variando a pressão dos gases reagentes, diferentes espessuras e condições de umidificação das membranas e diferentes temperaturas de operação [30-32].

Por outro lado, existem poucos trabalhos visando um estudo cinético / mecanístico das reações das PEMFC, como as reações de oxidação de CO e de pequenas moléculas orgânicas, como o metanol, ácido fórmico, formaldeído, etc. Azevedo et al. [33] estudaram a reação de eletro-oxidação de CO em um eletrodo liso de Pt em meio de ácido perclórico 0,1 mol L⁻¹ e, a partir de um mecanismo proposto, os resultados de impedância foram ajustados, gerando interpretações bastante satisfatórias.

Entretanto, devido a simplificações no modelo, como por exemplo, assumir que o grau de recobrimento por CO seria invariável com o tempo, importantes informações a respeito da cobertura da superfície devido aos adsorbatos, bem como o cálculo das constantes de velocidade da reação, não puderam ser aproveitados. O efeito de envenenamento por CO durante a reação de oxidação de H₂ em eletrodos de Pt e PtRu foi estudado por Wagner e Schulze [34]. Neste trabalho, os autores avaliaram também a resposta de impedância em função do tempo durante o efeito de envenenamento.

A oxidação de metanol em eletrodos de Pt lisa foi estudada por Palmore e colaboradores [35,36]. Nestes estudos, os autores concluem que quatro tipos de espécies oxigenadas na superfície são as responsáveis pelo comportamento dos espectros de Nyquist nos diferentes potenciais estudados. Um outro estudo da eletro-oxidação de metanol, conduzido por Wang et al. [37] em um eletrodo de Pt/C, revelou a presença de dois processos (um capacitivo e outro indutivo) no diagrama de Nyquist, os quais puderam ser analisados pelo ajuste dos resultados de impedância com um modelo cinético assumindo-se dois intermediários adsorvidos, CO e OH. O mesmo grupo possui alguns trabalhos referentes ao estudo da oxidação

de H_2 na presença de CO [38,39], os quais também foram analisados com um modelo que considera duas espécies adsorvidas.

Assim, os estudos de impedância conduzidos no presente trabalho contribuíram para um conhecimento do comportamento destes eletrocatalisadores suportados, identificando os processos de relaxação correspondentes a diferentes etapas da reação de eletro-oxidação de CO em diferentes eletrocatalisadores suportados e compreendendo melhor o papel do segundo metal nas ligas de Pt-Ru e PtSn frente à reação de eletro-oxidação de CO.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho estudou a eletro-oxidação de CO, em meio ácido (H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}), sobre Pt/C e materiais bimetálicos PtRu/C e PtSn/C, por meio da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. O trabalho procura caracterizar e comparar os processos que ocorrem nos diferentes eletrocatalisadores na oxidação de CO, bem como compreender melhor o papel do segundo metal nos materiais bimetálicos Pt-M frente à reação de eletro-oxidação de CO.

3. EXPERIMENTAL

3.1. *Materiais*

Anteriormente aos experimentos, toda a vidraria, células e partes de PTFE foram cuidadosamente limpas, deixando-as cerca de 12 horas em uma solução básica de permanganato de potássio (água Milli-Q, KMnO_4 e KOH). A seguir, o material era lavado com água Milli-Q, mergulhado em uma solução de $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ + água Milli-Q por cerca de 4 horas, enxaguado com água Milli-Q a frio e, posteriormente, com água Milli-Q a quente (próximo à ebulição).

As soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas utilizando-se ácido sulfúrico suprapuro (Merck) com água purificada em um sistema Milli-Q (Millipore). Todos os gases utilizados (CO e N_2) foram adquiridos da AGA ou White Martins, com pureza superior a 99%.

Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente ($26 \pm 1^\circ \text{C}$) em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo auxiliar uma rede de platina platinizada e o eletrodo de referência um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) na mesma solução, preparado anteriormente a cada experimento. O eletrodo de trabalho foi preparado numa configuração de camada ultrafina (descrito com mais detalhes na secção 3.2.4.), contendo $28 \mu\text{g}$ de platina por cm^2 .

3.2. Equipamentos e Metodologias

As medidas eletroquímicas foram efetuadas com um potenciostato / galvanostato Electrochemical Interface SI1286, Solartron Schlumberger, acoplado a computadores contendo programas adequados de cada fabricante, os quais permitem a programação e o armazenamento dos resultados experimentais obtidos. Mais especificamente, as medidas de impedância eletroquímica foram realizadas com um sistema contendo o Analisador de Resposta em Frequência Solartron (FRA 1250) acoplado a um osciloscópio Nicolet modelo 430, acoplados a computadores pessoais contendo os respectivos programas computacionais.

3.2.1. Preparação e caracterização dos catalisadores dispersos em carbono:

Os catalisadores suportados em carbono de alta área superficial foram preparados pelo do Método do Ácido Fórmico (MAF), uma metodologia desenvolvida neste laboratório [40-42]. Basicamente, o método envolve a redução química dos precursores a 80° C. Para este trabalho, os eletrocatalisadores de Pt, Pt₇₅Sn₂₅/C e Pt₆₅Ru₃₅/C suportados em carbono foram preparados pela redução dos sais dos metais de interesse (H₂PtCl₆, RuCl₃ e SnCl₂) com ácido fórmico. Para isso, a solução contendo os sais dos metais foi gotejada sobre uma suspensão de pó de carbono (Vulcan XC-72, Cabot, 250 m² g⁻¹) em ácido fórmico 2,0 mol L⁻¹ mantida sob agitação e a 80°C. No caso específico do material Pt₆₅Ru₃₅/C foi utilizado um método do ácido fórmico modificado elevando-se o pH do meio reacional para aproximadamente 12, para se conseguir quantidades maiores de rutênio, visto que, com o MAF, quantidades de rutênio maiores que 30% (em átomos) são dificilmente obtidas [43].

A caracterização física destes catalisadores foi realizada empregando-se as técnicas de Espectroscopia por dispersão de energia de Raio-X (EDX), utilizada para se determinar a composição média dos materiais bimetálicos de Pt-M (M = Ru, Sn) e Difração de raio-X (DRX) que foi usada para a determinação das fases presentes nos materiais preparados, bem como estimar o tamanho médio dos cristalitos. A descrição de cada técnica, bem como dos resultados obtidos, encontra-se nas secções seguintes.

3.2.2. Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raio-X (EDX): As medidas de EDX foram conduzidas com um microscópio eletrônico de varredura DSM 960 Zeiss com um feixe de elétrons com energia igual a 20 keV acoplado a um microanalisador Link Analytical QX 2000 e um detector de SiLi.

3.2.3. Difração de Raio-X (DRX): As medidas de difração de raio-x foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), Campinas. Os difratogramas foram obtidos em temperatura ambiente, no modo reflexão, com intervalo de varredura (em 2θ) fixado de 20 a 120 graus, utilizando-se um comprimento de onda de 0,1539 nm ($K\alpha$ do Cu) com uma resolução de energia de 4,3 eV calibrado com Si (111) e largura do feixe de 1 mm. Para uma melhor amostragem dos pontos experimentais foi utilizado um goniômetro rotatório. Em todos os experimentos, o passo em 2θ foi fixado em 0,13 graus a cada 40.000 contagens por segundo (cps) no monitor de intensidade do sinal.

3.2.4. Preparação do eletrodo de trabalho: conforme descrito brevemente acima, o eletrodo de trabalho foi preparado em configuração de camada ultrafina, aplicando-se alíquotas adequadas de uma suspensão do pó catalítico em água e uma gota (aproximadamente 40 μ L) de uma solução diluída (1:100, v/v) de Nafion® (Aldrich, 5% em álcoois alifáticos) sobre um disco de carbono vítreo (diâmetro = 7,0 mm) embutido em PTFE, polido com alumina até uma granulometria de 0,05 μ m.

A Figura 5 ilustra, simplificada, um esquema de um eletrodo de disco rotatório de camada ultrafina. Desenvolvido em 1998 por Schimdt et al. [10,11], este método de preparação possui algumas vantagens em relação aos procedimentos anteriormente utilizados, como o eletrodo de camada fina porosa, no qual havia a necessidade de se utilizar modelos matemáticos para se ter acesso aos parâmetros cinéticos [44]. Neste último, para se ter acesso às correntes cinéticas, era necessário levar em conta os processos difusionais que ocorriam no interior do filme catalítico, que era relativamente espesso (cerca de 0,3 mm), enquanto que, neste novo método, os efeitos difusionais na camada catalítica podem ser desconsiderados, devido à sua pequena espessura, da ordem de 1 μ m.

Assim, os parâmetros cinéticos de interesse podem ser muito mais facilmente obtidos, isto é, sem fazer uso da modelagem matemática do sistema.

Figura 5: Esquema simplificado do eletrodo disco rotatório de camada ultrafina. As espessuras relativas ao filme de Nafion® e à camada catalítica estão indicadas na Figura.

Nos experimentos realizados e descritos nesta dissertação, todos os eletrodos de trabalho foram preparados com uma carga de $28\mu\text{g}$ de platina por cm^2 de eletrodo. Entretanto, todos os resultados foram normalizados pela área ativa (efetiva) do eletrocatalisador determinada pelos experimentos de “*stripping de CO*”, descritos na seção **3.2.6**.

3.2.5. Voltametria Cíclica: Antes dos experimentos com CO em solução, foram registrados voltamogramas cíclicos dos materiais no eletrólito (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) para conferir o estado da superfície do material em estudo, assim como a pureza do eletrólito. As varreduras potenciodinâmicas foram realizadas a 20 mV s^{-1} em temperatura ambiente. O intervalo de potenciais utilizados nas varreduras foi fixado levando-se em consideração o material em estudo.

3.2.6. Stripping de CO: A eletro-oxidação de uma monocamada de CO adsorvido na superfície do eletrodo durante uma voltametria de varredura linear é denominada de “*stripping de CO*”. Para este experimento, o potencial do eletrodo foi fixado em

um determinado valor (dependendo do material) por cerca de 15 minutos e um fluxo de CO foi mantido na solução para que este possa se dissolver e se adsorver na superfície do eletrodo. Após 15 minutos, o fluxo do CO foi interrompido, sendo substituído por um fluxo de nitrogênio por 30 minutos, para remover o CO dissolvido em solução, mantendo o mesmo potencial. Após este tempo, o fluxo de nitrogênio foi direcionado sobre a solução e iniciou-se a varredura anódica. Este experimento permite determinar em quais potenciais inicia-se a eletro-oxidação de CO_{ads} , bem como estimar a área efetiva do material, mas, para este último caso, algumas considerações necessitam ser feitas, como assumir que o CO adsorvido encontra-se predominantemente adsorvido na forma linear, isto é, cada sítio ativo de Pt corresponde a uma molécula de CO adsorvido.

3.2.7. Polarização em Estado Estacionário: As curvas de polarização em estado quase-estacionário foram construídas a partir dos valores de corrente amostrados após 10 a 20 minutos de polarização em um dado potencial. Os saltos potencioestáticos foram realizados de forma seqüencial, partindo-se do potencial de adsorção utilizado. Em todos os casos, o eletrodo foi ajustado a uma taxa de rotação angular de 400 rpm.

3.2.8. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE): Os espectros de impedância foram obtidos em modo potencioestático utilizando-se uma amplitude de perturbação de potencial de 10 mV pico-a-pico em um intervalo de frequências entre 10 kHz e 10 mHz, em modo “*single sine*”. A aquisição dos espectros foi realizada após um pré-tratamento de 10 a 20 minutos nos respectivos potenciais para que o sistema pudesse atingir um comportamento muito próximo ao estado estacionário.

Levando-se em consideração a baixa solubilidade do CO em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $0,96 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, o eletrodo foi mantido a uma taxa de rotação angular de 400 rotações por minuto (rpm) para manter a camada de difusão de Nernst constante durante todo o experimento que, para a velocidade de rotação empregada, está na ordem de $30 \mu\text{m}$.

4. Resultados e Discussão

4.1. *Difração de Raio-X e EDX*

A partir da *posição* e da *largura* das reflexões é possível extrair importantes informações a respeito do material em estudo, como identificação de fases e estimar o tamanho médio de cristalito. A identificação é realizada a partir da comparação dos ângulos em que as principais reflexões ocorrem com valores tabelados, visto que deslocamentos nos ângulos das reflexões indicam mudanças no parâmetro de rede, indicando, por exemplo, a inserção de átomos no retículo cristalino ou a formação de uma nova fase, com composição bem definida. O tamanho médio de cristalito pode ser relacionado com a largura de uma dada reflexão pela Equação de Sherrer [45,46]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

na qual d é o tamanho médio de cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, K é uma constante que depende da forma dos cristalitos e β é a largura a meia altura da reflexão.

No caso específico dos materiais suportados em carbono estudados no presente trabalho, para o cálculo do tamanho de cristalito foi utilizado o pico referente ao plano (220) da estrutura cúbica de face centrada (cfc), visto que nestes ângulos pode-se minimizar a contribuição do *background* devido ao carbono Vulcan

XC-72 e, em consequência, a determinação do tamanho de cristalito pode ser realizada de maneira mais precisa. O valor da constante K utilizado foi de 0,94, admitindo-se cristalitos esféricos.

A determinação do parâmetro de rede foi realizada usando o software Rede [47], utilizando as 4 reflexões mais intensas no difratograma, permitindo uma melhor determinação do parâmetro em questão.

A seguir, será feita uma análise dos resultados obtidos para os materiais preparados no presente trabalho, evidenciando as principais fases existentes, bem como os tamanhos médios dos cristalitos, estimados a partir da equação (6).

4.1.1. Pt/C: A Figura 6 mostra os picos de difração referente a Pt/C (linha contínua), bem como as linhas de difração referentes a um padrão de Pt para comparação (linha pontilhada).

Figura 6: (—) Padrão de difração para Pt/C (20% massa); (---) Linhas de referencia para Pt.

Como pode ser verificado, o material Pt/C apresenta uma estrutura do tipo cúbica de face centrada, cujo parâmetro de rede calculado é 0,3928 nm, bem próximo do valor tabelado, 0,3923 nm. Para o cálculo do tamanho médio dos cristalitos foi realizada uma varredura entre 58 e 78° em 2θ e, a seguir, foi ajustada uma função do tipo lorentziana para se obter a largura a meia altura e o centro do pico de difração. O tamanho médio dos cristalitos determinado pela equação de Scherrer foi de 2,9 nm.

4.1.2. $Pt_{75}Sn_{25}/C$: A Figura 7 mostra o difratograma obtido para o material $Pt_{75}Sn_{25}/C$:

Figura 7: (—) Padrão de difração para $Pt_{75}Sn_{25}/C$ (20% massa de metal / carbono); (---) Linhas de referência para Pt.

O tamanho médio do cristalito obtido utilizando-se a equação (1) foi de 3,4 nm.

A partir dos picos mais intensos no difratograma referente a $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$, pode-se identificar uma estrutura típica da Pt, cúbica de face centrada (cfc), cujas reflexões estão deslocadas para valores menores de 2θ , indicando uma inserção de átomos de estanho no retículo da Pt. De fato, o valor do parâmetro de rede encontrado ($a = 0,3967 \text{ nm}$) é maior do que o valor tabelado para Pt pura ($a_{\text{Pt}} = 0,3923 \text{ nm}$), porém menor do que o valor correspondente à fase intermetálica Pt_3Sn , $a_{\text{Pt}_3\text{Sn}} = 0,4000 \text{ nm}$, indicando uma formação parcial de liga no material. Além das reflexões principais referentes à estrutura cfc, pode-se observar duas reflexões em 34 e 52 graus que podem ser atribuídas aos planos (101) e (211) do SnO_2 , respectivamente, indicando que parte do Sn que não se encontra na forma da fase intermetálica Pt_3Sn está na forma de óxidos de estanho.

A presença desses óxidos em materiais bimetálicos de diversas composições de PtSn também foi verificada nos trabalhos de Radmilovic et al. [48] e Jiang et al. [49]. Em todos os casos, em ambos os trabalhos, as imagens de HRTEM (*“High Resolution Transmission Electron Microscopy”*) revelaram que as partículas de SnO_2 se encontravam sempre nas proximidades de partículas de Pt ou com a fase Pt_3Sn e concluíram que o contato físico entre essas fases poderia ser uma das condições necessárias para o efeito promocional do SnO_2 na Pt. Villullas et al. [50] sintetizaram nanopartículas de Pt suportadas em SnO_2 amorfo pelo método de sol-gel e estudaram a reação de eletro-oxidação de formaldeído sobre este material. Surpreendentemente, foi encontrado o início da oxidação de formaldeído em cerca de 100 mV, um valor relativamente baixo, considerando-se que são necessárias espécies oxigenadas para a oxidação desta molécula e, para Pt, em 100 mV, a formação destas espécies é termodinamicamente desfavorecida.

Dessa forma, os autores concluíram que o papel dos óxidos nestas reações deve ser revisto, considerando o relevante aumento da atividade catalítica da Pt neste sistema de Pt/ SnO_2 . Por EDX, a composição do material encontrado foi de 77:23 (Pt:Sn, em átomos), bem próxima de 75:25, relativo a 3 átomos de Pt para cada átomo de Sn.

4.1.3. $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$: O difratograma obtido para o material $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$ está mostrado na Figura 8, onde são verificadas 5 reflexões referentes aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) de uma estrutura cúbica centrada na face:

Figura 8: Padrão de difração para $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$ (20% massa de metal / carbono) obtido com 40×10^3 contagem por segundo (cps) no monitor; (---) Linhas de referência para Pt.

Conforme descrito na Parte Experimental, este material foi preparado utilizando-se uma modificação do Método do Ácido Fórmico, elevando-se o pH do meio reacional para aproximadamente 12. Esta modificação permitiu sintetizar materiais PtRu com quantidades maiores de 25% em átomos, visto que, utilizando-se o método inicial, isto é, o MAF sem modificação, não é possível preparar tais materiais [43]. Os resultados de EDX revelaram um conteúdo de 64:36 (Pt:Ru). O tamanho médio de cristalitos para este material foi de 7,3 nm, maior que o dos outros materiais preparados pelo MAF sem modificação. O cálculo do parâmetro de rede utilizando o mesmo procedimento que para os outros materiais forneceu um valor de 0,3931 nm, ligeiramente maior do que o valor da Pt, 0,3928 nm. Este fato não está de acordo com o esperado, visto que, sendo o parâmetro de rede do rutênio $a_{Ru} = 0,2706$ nm (menor do que o da Pt), sua inserção no retículo da platina ocasiona uma diminuição do parâmetro de rede, o oposto do experimentalmente obtido.

Aparentemente, não houve formação de liga entre Pt e Ru e sim a formação de uma solução sólida entre Pt e óxidos amorfos de Ru, uma vez que picos de difração referentes ao Ru metálico não foram verificados no difratograma. Maiores informações a respeito da composição do material em questão foram obtidas a partir de experimentos eletroquímicos, como voltametria cíclica e stripping de CO.

A Tabela 2 resume os principais resultados dos experimentos de Difração de Raio-X e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raio-X (EDX):

Tabela 2: Composição, parâmetro de rede e tamanho médio de cristalitos para os materiais preparados com 20 % (em massa) de metal/carbono.

Catalisador	Composição (%), EDX	Parâmetro de rede / nm	Tamanho médio de cristalito / nm
Pt/C	(100)	0,3928	2,9
Pt ₇₅ Ru ₂₅ /C	77:23	0,3967	3,4
Pt ₆₅ Ru ₃₅ /C	64:36	0,3931	7,3

4.2. *Estudos Eletroquímicos*

4.2.1. *Voltametria Cíclica da superfície, Stripping de CO, Voltametria Cíclica com CO em solução e Polarização em Estado Estacionário*

4.2.1.1. Pt/C:

a) Voltametria Cíclica da superfície: Anteriormente aos experimentos com CO em solução, foram obtidos voltamogramas cíclicos dos materiais em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ visando-se conferir o estado da superfície do material em estudo, assim como a pureza do eletrólito. A Figura 9 mostra o voltamograma cíclico obtido a 20 mV s⁻¹ da Pt/C em uma solução desoxigenada de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Figura 9: Voltamograma cíclico da Pt/C em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} obtido em 20 mV/s.

Os diferentes processos que ocorrem em diferentes regiões de potenciais para Pt/C são bem característicos [2,3], mas serão brevemente descritos a seguir. No intervalo de potenciais de 0,05 a 0,4 V, a região é denominada de “*região de hidrogênio*”, visto que nestes potenciais há a formação de espécies Pt-H, bem como a adsorção de HSO_4^- na superfície da platina. De 0,4 a 0,8 V, podemos observar no voltamograma cíclico a existência de correntes anódicas referentes à oxidação de grupos funcionais presentes no carbono Vulcan XC-72, provavelmente grupos hidroquinonas que se oxidam a quinonas [51]. Comportamento semelhante pode ser observado em trabalhos de alguns autores que também utilizam estes eletrocatalisadores suportados em carbono de elevada área superficial [10,11,44,51]. Neste ponto, é importante ressaltar que este fato não está relacionado à pureza do eletrólito, visto que, anteriormente às medidas de voltametria cíclica do material suportado foram obtidos voltamogramas cíclicos de uma placa de platina para avaliar a pureza do sistema e, nestes casos, as

correntes de oxidação encontradas nos materiais suportados em carbono não foram observadas. Na região de potenciais entre 0,8 e 1,2 V, as correntes observadas na varredura anódica são devidas aos processos de oxidação da Pt, formando espécies oxigenadas como Pt-OH e, posteriormente, em potenciais mais elevados espécies Pt-O. Assim, após a verificação do estado da superfície e da pureza do eletrólito, os demais experimentos eletroquímicos puderam ser realizados.

b) Stripping de CO: A Figura 10 mostra que correntes significativas de eletro-oxidação de monóxido de carbono adsorvido na superfície somente se iniciam acima de 0,8 V, definindo um pico de oxidação na varredura anódica devido ao consumo destas espécies de CO adsorvidas no eletrodo. A carga coulômbica do processo de oxidação de CO pode assim ser calculada e utilizada para o cálculo da área efetiva do eletrodo.

Figura 10: Stripping de CO para um eletrodo de Pt/C em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} . (—) Stripping de uma monocamada de CO durante a varredura anódica; (---) voltamograma base obtido na mesma velocidade de varredura.

No início da varredura anódica, não são verificadas correntes de dessorção de hidrogênio devido às moléculas de CO adsorvidas sobre os sítios de Pt preferencialmente às moléculas de hidrogênio. Correntes de oxidação de monóxido de carbono começam a surgir na mesma região de potenciais em que há a formação de espécies oxigenadas na superfície da Pt (ver voltamograma base do eletrodo/eletrolito), evidenciando, portanto, a importância do estado da superfície, no caso, a presença de espécies que contêm oxigênio, para a reação em estudo. Como será discutido a seguir, a presença de CO dissolvido na solução muda o perfil voltamétrico da oxidação de CO, pois, de acordo com as equações de 1 a 4, descritas na Introdução, a cinética da reação depende de um balanço entre as espécies oxigenadas e as moléculas de CO e, desta forma, é de se esperar que a presença de CO na solução apresente um efeito inibidor para a adsorção e conseqüente oxidação da água, dificultando, portanto, a oxidação de CO.

Como exposto na secção 1.1.3, o potencial de adsorção foi fixado em 0,05 V.

c) Voltametrias de CO em solução: Como brevemente descrito no final da secção anterior, a presença de CO dissolvido em solução pode influenciar a resposta da curva corrente-potencial para a eletro-oxidação de CO, visto que, mantendo-se um fluxo constante de espécies eletroativas até a superfície do eletrodo, é desfavorecida a adsorção de água e sua conseqüente oxidação para formar espécies oxigenadas superficiais, imprescindíveis para oxidar CO adsorvido. Obviamente, este fato não é possível de ser observado pela da eletro-oxidação de uma monocamada de CO adsorvido na superfície do eletrodo (stripping de CO). Para avaliar esta situação, realizaram-se estudos da oxidação de CO em solução com o eletrodo ajustado a uma taxa de velocidade angular de 400 rpm.

Os ensaios voltamétricos para a oxidação de CO em solução foram conduzidos utilizando-se um potencial de adsorção de 50 mV por cerca de 3 minutos. Como é mostrado na Figura 11, correntes significativas de oxidação de CO somente se iniciam em cerca de 0,9 V, o que é cerca de 0,1 V acima do valor encontrado para a oxidação de uma monocamada de CO adsorvido, como descrito anteriormente. Este fato é relacionado ao delicado mecanismo da reação em relação ao balanço entre as espécies OH_{ads} e CO_{ads} . Na medida em que existe um fluxo de CO constante até a superfície do eletrodo, característico da hidrodinâmica do eletrodo disco rotatório, a adsorção de água se vê dificultada e, deste modo, inibe a formação de espécies oxigenadas em sítios livres da platina, que agora são ocupados preferencialmente por moléculas de CO_{ads} .

Figura 11: Voltametria de CO em solução a 20 mV/s sobre Pt/C em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo = 400 rpm.

d) Polarização em Estado Estacionário: A curva corrente vs. potencial em estado estacionário foi construída a partir de cronoamperometrias em diferentes potenciais, como descrito na secção 3.2.7. Os valores de corrente foram amostrados 20 minutos após a aplicação do potencial, para que o sistema pudesse atingir um comportamento muito próximo do estacionário. A curva de polarização em estado estacionário é mostrada na Figura 12:

Figura 12: Curva de polarização em estado estacionário para a eletro-oxidação de CO sobre Pt/C. Velocidade de rotação do eletrodo = 400 rpm.

Como pode ser observado na Figura 12, correntes de oxidação de significativa magnitude somente são observadas acima de 0,85 V, embora na região de potenciais entre 0,5 e 0,8 V possamos ver correntes de baixa intensidade provavelmente referentes à oxidação de CO fracamente adsorvido à superfície da Pt. Nesta região de potenciais (0,5 a 0,8 V), a velocidade de formação de espécies oxigenadas é bastante lenta e, conseqüentemente, a reação entre estas espécies

com as moléculas de CO adsorvidas possui uma velocidade muito baixa, como verificado pelos baixos valores de corrente.

4.2.1.2. $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$:

a) Voltametria Cíclica da superfície: O intervalo de potenciais que foi utilizado para a varredura potenciodinâmica para $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$ foi diferente do utilizado para Pt/C . O intervalo de potenciais para os experimentos eletroquímicos com este material foi fixado entre 0,075 e 0,55 V, visto que acima desse potencial há a possibilidade de ocorrer a dissolução do estanho. Stamenkovic et al. [52] realizaram experimentos de voltametria cíclica acoplada a Espalhamento de Raio-X (*Scattering X-Ray Spectroscopy*, SXS) em ligas $\text{Pt}_3\text{Sn}(111)$ e descobriram que nos potenciais em que ocorre a adsorção/dessorção de hidrogênio a expansão da superfície relativa aos átomos de Pt, induzida pela adsorção de H_{upd} , é bastante similar ao observado para $\text{Pt}(111)$, isto é, cerca de 2%. Entretanto, em 0,55 V, os átomos superficiais de Sn expandem em cerca de 8,5 %. Para potenciais acima desse valor, a expansão dos átomos de Sn é ainda maior, indicando que anteriormente à dissolução do Sn os átomos superficiais estão expandidos em cerca de 12%, em relação a fase volume do material.

De maneira semelhante à Pt, o voltamograma de $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$ apresenta as mesmas regiões de potenciais características, com algumas diferenças, como a diminuição e indefinição da região de hidrogênio e o aumento das correntes capacitivas. A diminuição das correntes pseudo-capacitivas no intervalo de

potenciais de 0,075 a 0,350 V, devido aos processos de dessorção de H_{upd} , está relacionada ao fato do Sn não adsorver hidrogênio.

No mesmo trabalho, Stamenkovic et al. [52] encontraram que a diminuição da carga de adsorção de bissulfato é proporcional à quantidade de estanho presente no material sugerindo, portanto, a ausência de adsorção de bissulfato em sítios de Sn. Cabe ressaltar que nos materiais suportados a situação pode ser muito diferente, visto que, além das deferentes faces cristalinas, há a presença de óxidos de Sn superficiais, como verificado nos experimentos de Difração de Raio-x de alta resolução, descritos no item 4.1.2. O voltamograma cíclico do $Pt_{75}Sn_{25}/C$ é mostrado na Figura 13:

Figura 13: Voltamograma cíclico da $Pt_{75}Sn_{25}/C$ em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} obtido em 20 mV/s.

b) Stripping de CO: A varredura anódica para a oxidação de uma monocamada de CO adsorvido (Figura 14) revela um comportamento mais complexo do que a Pt pura, apresentando várias regiões de potenciais com um perfil diferente na oxidação

e um início de oxidação de CO_{ads} acima de 0,300 V. Maiores detalhes sobre a estrutura superficial deste material, bem como do $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$, serão fornecidos a partir da análise comparativa das varreduras lineares de stripping de CO entre os 3 materiais estudados.

Figura 14: Stripping de CO para um eletrodo de $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$ em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 20 mV s^{-1} . (—) Stripping de uma monocamada de CO durante a varredura anódica; (---) voltamograma base obtido na mesma velocidade de varredura.

c) Voltametria de CO em solução: o perfil voltamétrico obtido com a presença de CO em solução mostrado na Figura 15 difere, em alguns aspectos, do observado no Stripping de CO, visto que, ao contrário do Stripping, no experimento de oxidação de CO em uma solução saturada com CO, não foram verificadas diferentes regiões no voltamograma.

Figura 15: Voltametria de CO em solução a 20 mV/s sobre Pt₇₅Sn₂₅/C em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Velocidade de rotação do eletrodo = 400 rpm.

É interessante notar que, em ambos os casos, o potencial de início da oxidação praticamente não variou, como mostrado na Figura 16, o que revela que, ao contrário da Pt pura, neste material não existe competição entre moléculas de CO e H₂O por sítios de adsorção. Considerando novamente os resultados obtidos pelos cálculos teóricos de DFT, vê-se que, como o CO não se adsorve em Sn e, a competição por sítios de adsorção não existe em materiais de Pt₃Sn, a reação sobre este material foi chamada de “verdadeiro” mecanismo bifuncional, visto que a Pt seria a responsável pelos sítios de adsorção de CO, enquanto que o Sn seria responsável pela formação das espécies oxigenadas. Vale ressaltar também que a presença de CO em solução fez aumentar as correntes obtidas na região entre 0,3 e 0,55 V. Isto está, provavelmente, relacionado com o fato de existirem repulsões laterais entre moléculas de CO adsorvidas na superfície, diminuindo a energia de adsorção, gerando espécies de CO fracamente adsorvidas. Este resultado está de acordo com os resultados encontrados por Wang et al. [20] e posteriormente

confirmados por Stamenkovic et al. [52] que, além do efeito eletrônico, atribuem a elevada atividade catalítica a outros fatores, como, por exemplo, repulsão intermolecular entre espécies adsorvidas.

Figura 16: Comparação entre a voltametria “stripping de CO e a Voltametria de CO em solução a 20 mV/s sobre Pt₇₅Sn₂₅/C em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

d) Polarização em Estado Estacionário: O comportamento em estado estacionário do Pt₇₅Sn₂₅/C frente à oxidação de CO em uma solução saturada de CO é mostrado na Figura 17.

Figura 17: Curva de polarização em estado estacionário para a eletro-oxidação de CO sobre $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$. Velocidade de rotação do eletrodo = 400 rpm.

As correntes foram amostradas após 10 minutos da aplicação do potencial eletródico e representam um comportamento bem próximo ao estacionário. O potencial de início da oxidação para este experimento é também praticamente o mesmo encontrado nos experimentos anteriores de Stripping de CO e na voltametria de CO em solução, em torno de 0,3 V. Em potenciais mais positivos, a corrente aumenta com o potencial.

4.2.1.3. $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$

a) Voltametria Cíclica da superfície: No caso de $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$, o potencial final foi fixado em 0,80 V, novamente para evitar processos de dissolução do Ru. É claramente observado no voltamograma (Figura 18) que a região de

adsorção/dessorção de hidrogênio é mal definida comparada a Pt pura, devido ao fato de Ru não adsorver hidrogênio molecular. Para potenciais entre 0,4 e 0,8 V aparecem correntes faradáicas, provavelmente de formação/redução de espécies oxigenadas. É interessante notar que o balanço das cargas empregadas nas varreduras anódica e catódica não indicam processos irreversíveis de oxidação.

Figura 18: Voltamograma cíclico da $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$ em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} obtido em 20 mV/s.

b) Stripping de CO: a oxidação de uma monocamada de CO adsorvido (Figura 19) revela um pico principal em torno de 0,63 V e um pico secundário de menor intensidade em cerca de 0,88 V. Em trabalhos de Gasteiger et al. [13,53], esse pico principal foi atribuído ao sinergismo proporcionado por Ru nas ligas de PtRu, de tal forma que, na medida em que se aumenta a razão atômica de Ru nestes materiais, o pico principal é deslocado para menores valores de potenciais, embora uma composição ótima de aproximadamente 50% de Ru tenha sido encontrada.

Figura 19: Stripping de CO para um eletrodo de $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} . (—) Stripping de uma monocamada de CO durante a varredura anódica; (---) voltamograma base obtido na mesma velocidade de varredura.

c) Voltametria de CO em solução: a presença de CO em solução muda o perfil voltamétrico se comparado com o Stripping de CO, visto que neste material, o CO tem a tendência de se adsorver tanto em sítios de Pt quanto em Ru. Assim, a presença de CO em solução inibe a adsorção e posterior oxidação de H_2O em sítios de Ru, uma vez que, experimentos [53] e cálculos teóricos mostraram que espécies oxigenadas se adsorvem preferencialmente em sítios de Ru. Tal efeito leva a um aumento tanto no potencial de início quanto no potencial de pico de oxidação de CO em solução se comparado com o Stripping de CO, comportamento semelhante ao encontrado para Pt/C. A voltametria de CO dissolvido em solução é mostrada na Figura 20:

Figura 20: Voltametria de $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$ em uma solução saturada com CO a 20 mV s^{-1} . Velocidade de rotação do eletrodo = 400 rpm.

d) Polarização em Estado Estacionário: A curva corrente versus potencial em estado estacionário para $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$, Figura 21, revela um aumento contínuo da corrente em função do potencial, de forma análoga ao encontrado nos outros materiais, exceto pelos baixos valores de corrente no intervalo de potenciais estudado, como será discutido adiante.

Figura 21: Curva de polarização em estado estacionário para a eletro-oxidação de CO sobre $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$. Velocidade de rotação do eletrodo = 400 rpm.

4.2.1.3. Stripping de CO – Análise comparativa

A oxidação de uma monocamada de monóxido de carbono adsorvido, CO_{ads} , é denominada de “*Stripping de CO*” e é geralmente utilizada para se estimar a área ativa do eletrodo de trabalho a partir da carga utilizada na oxidação. No caso de sistemas bimetálicos, como $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$, este procedimento pode fornecer, também, a partir do perfil voltamétrico encontrado, importantes informações a respeito da estrutura da superfície. Dessa forma, a oxidação de CO_{ads} atuaria, de certa forma, como uma sonda eletroquímica para se conhecer um pouco mais a respeito da estrutura superficial do material.

Entretanto, este procedimento apresenta algumas dificuldades, visto que nos potenciais necessários para a completa oxidação de uma monocamada de CO_{ads} na superfície, pode ocorrer concomitantemente processos de dissolução do segundo metal e, dessa forma, a estimativa da área eletroativa por Stripping de CO apresenta alguns erros intrínsecos. Em relação à dissolução do segundo metal nos materiais binários, existe muita discussão referente a esse fenômeno. Entretanto, parece ser consenso que, dependendo do grau de liga presente nestes materiais, podemos encontrar uma maior ou menor dissolução deste segundo metal. A presença de CO em solução parece retardar a dissolução do segundo metal, como propõem Stamenkovic et al. [52]. Assim, tendo-se em vista essas dificuldades, os experimentos de Stripping de CO foram realizados ao final dos experimentos.

Na Figura 22 são mostradas as curvas potenciodinâmicas para a oxidação de uma monocamada de CO_{ads} , bem como o voltamograma base, obtido na mesma velocidade de varredura, 20 mV s^{-1} , para $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$, $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$ e Pt/C .

Figura 22: Comparação entre as varreduras anódicas de “Stripping de CO” para um eletrodo de $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$, $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$ e Pt/C em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} . (—) Stripping de uma monocamada de CO durante a varredura anódica; (---) voltamograma base obtido na mesma velocidade de varredura. Correntes normalizadas pela área ativa dos materiais.

Em todos os casos, a ausência de correntes devido à dessorção de hidrogênio indica que praticamente foi formada uma monocamada de CO na superfície destes materiais, isto é, foi atingido o grau de recobrimento máximo da superfície por espécies de CO_{ads} .

Para Pt/C , tanto o perfil quanto o pico de oxidação concordaram bem com os resultados de outros autores [10]. Como pode ser visto, o sistema bimetalico $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$ apresenta o potencial menos positivo para o início da oxidação de CO_{ads} . Nesta curva corrente-potencial pode-se identificar pelo menos 3 regiões distintas,

indicando diferentes fases do material. Uma região que poderíamos destacar desta varredura anódica seria a região em torno de 0,820 V em que se pode notar um pico semelhante ao pico encontrado para Pt/C. De maneira semelhante, para Pt₆₅Ru₃₅/C a oxidação de uma monocamada de CO apresenta um pico principal em torno de 0,6 V e, em 0,8 V, podemos identificar correntes de oxidação que ocorrem na mesma região de potenciais encontrada para a Pt/C, o que pode ser um indício da presença de Pt segregada. Os resultados encontrados por Difração de Raio-X para Pt₆₅Ru₃₅/C mostraram que houve somente um pequeno deslocamento das reflexões e, conseqüentemente, uma pequena variação do parâmetro de rede deste material se comparado com Pt/C, indicando que não houve formação de liga Pt-Ru.

4.2.2. *Polarização em estado Estacionário: Análise Comparativa*

A comparação das curvas de polarização em estado estacionário para a reação de oxidação de monóxido de carbono sobre Pt/C, Pt₇₅Sn₂₅/C e Pt₆₅Ru₃₅/C estão mostradas na Figura 23, a seguir.

Figura 23: Curvas de polarização em estado estacionário para a oxidação de CO em uma solução saturada de CO sobre Pt₇₅Sn₂₅/C Pt₆₅Ru₃₅/C e Pt/C.

A Figura 23 nos revela que em torno de 0,3 V a reação inicia-se sobre Pt₇₅Sn₂₅/C, o que é aproximadamente 0,5 V mais negativo quando comparada com a Pt/C, na qual o potencial de início para a oxidação de CO em solução está situado em torno de 0,8 V. Para o material bimetálico Pt₆₅Ru₃₅/C, correntes significativas de oxidação de CO somente são encontradas em potenciais mais positivos que 0,6 V. Como o potencial final dos experimentos foi fixado em 0,8 V para Pt₆₅Ru₃₅/C e, devido ao fato deste material apresentar uma superfície enriquecida de Pt, correntes acima de 20 μA cm⁻² não foram obtidas. Assim, dentre os 3 materiais estudados, o material bimetálico Pt₇₅Sn₂₅/C apresentou, de acordo com a curva de polarização, a melhor atividade catalítica em baixos potenciais. Entretanto, somente com os resultados da curva de polarização não se pode afirmar qual a causa desta elevada atividade eletrocatalítica deste material frente aos demais, nem sobre qual material a

reação de combinação entre moléculas de CO adsorvidas com espécies oxigenadas superficiais é mais rápida. Neste sentido a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica forneceu importantes informações.

4.2.3. *Espectroscopia de Impedância Eletroquímica*

No presente trabalho, o objetivo é estudar comparativamente, de maneira qualitativa, a reação de oxidação de CO em solução em diferentes materiais suportados, isto é, identificando os tempos de relaxação referentes à reação em questão nos materiais utilizados e, dessa forma, conhecer mais profundamente a cinética e o mecanismo desta reação nestes materiais.

Para conferir a independência da resposta de impedância em função do tempo, 2 espectros cobrindo todo o intervalo de frequência foram obtidos no mesmo potencial com diferentes tempos de polarização. Os resultados foram analisados a partir do ajuste dos valores de impedância em função da frequência da perturbação com um modelo de circuito equivalente, ou seja, um circuito elétrico que reproduz o comportamento dos processos eletródicos no intervalo de frequência utilizado. Neste tipo de procedimento, os elementos do circuito equivalente encontrado são associados com os diferentes processos que estão ocorrendo na interface, tais como resistências de transferência de carga (R_{tc}), impedâncias devido ao transporte de massa e pseudocapacitâncias associadas a processos de adsorção, por exemplo. Entretanto, este procedimento, apesar de relativamente simples, pode gerar circuitos

equivalentes que, embora consigam ajustar corretamente os resultados experimentais, podem não possuir significado físico.

Uma outra maneira, mais rigorosa, de se interpretar os resultados obtidos é pela derivação da expressão da impedância a partir de um modelo cinético dos processos faradaicos e não-faradaicos ocorrendo na interface. Neste procedimento, o primeiro passo a ser realizado é a proposição de um mecanismo cinético para a reação em estudo, o qual irá permitir que a impedância faradaica, isto é, a impedância relacionada somente com os processos de transferência de carga ocorrendo na interface, seja obtida. A impedância total da interface será dada pela contribuição da impedância faradaica junto com a impedância da dupla camada e da resistência da solução. Após a derivação da expressão da impedância total do sistema pode-se, então, comparar a validade do modelo cinético proposto com os resultados experimentais, através do ajuste das constantes de velocidade. Detalhes dos procedimentos descritos podem ser encontrados na literatura [54-57].

Tendo-se em vista o caráter comparativo do presente trabalho em relação aos resultados experimentais nos diferentes materiais suportados pela da impedância eletroquímica será empregada a abordagem de circuitos equivalentes para a validação e análise dos resultados experimentais. Os ajustes dos resultados obtidos foram realizados usando o programa “Zview”, desenvolvido pela empresa Ascribner® e é o mesmo programa utilizado para a aquisição dos resultados de impedância através dos equipamentos da Solartron.

Os espectros de impedância foram obtidos em modo potenciostático utilizando-se uma amplitude de perturbação de potencial de 10 mV pico-a-pico em um intervalo de frequências entre 10 kHz e 10 mHz. A aquisição dos espectros foi realizada após um pré-tratamento de 10 a 20 minutos nos respectivos potenciais

para que o sistema pudesse atingir um comportamento muito próximo ao estado estacionário, verificado pelos valores praticamente constantes de corrente em função do tempo.

A resposta de impedância para os diferentes materiais foi estudada em duas condições distintas: na ausência de CO em solução e em uma solução saturada com CO.

4.2.3.1. Pt/C

a) Dependência dos espectros de impedância em função do potencial na ausência de CO: Os espectros de Nyquist obtidos em diferentes potenciais em H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} (na ausência de CO em solução) são mostrados na Figura 24A. De 0,800 V até 0,820 V observa-se uma diminuição do arco no plano complexo, indicando um aumento na velocidade da reação de formação de espécies oxigenadas. Entretanto, para potenciais mais elevados, observou-se um aumento deste arco, indicando uma cinética mais lenta para a formação destas espécies, provavelmente devido ao bloqueio dos sítios ativos do catalisador pelas próprias espécies oxigenadas formadas durante a reação, passivando a superfície.

Neste intervalo de potenciais, de 0,820 a 0,900 V, a resistência de transferência de carga para a reação aumentou consideravelmente, como também pode ser visto nos diagramas de Bode do ângulo de fase em função da frequência, Figura 24B, em que o ângulo de fase dos pontos referentes às frequências mais baixas ($< 0.1 \text{ Hz}$) mostra o comportamento acima descrito.

Figura 24: (A) Espectros de Nyquist e (B) de Bode para o ângulo de fase obtidos nos potenciais indicados para Pt/C em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .

De fato, nos voltamogramas da superfície da Pt/C em eletrólito, correntes significativas de oxidação da H_2O para a formação de espécies-OH aparecem em potenciais acima de 0,800 V.

b) Dependência dos espectros de impedância em função do potencial na presença de CO: Para os experimentos de oxidação de CO sobre Pt/C em uma solução saturada com CO, o mesmo procedimento experimental foi empregado, exceto o tempo de pré-tratamento necessário para o sistema atingir um estado pseudo-estacionário. Nesse caso, tempos de 15 a 20 minutos foram empregados. Os espectros de Nyquist obtidos durante a eletro-oxidação de monóxido de carbono sobre Pt/C são mostrados na Figura 25.

Figura 25: Espectros de Nyquist obtidos em 0,500; 0,850; 0,875 e 0,900 V durante a oxidação de CO em Pt/C. Os pontos representam os resultados experimentais e as linhas contínuas representam o ajuste realizado por meio de circuitos equivalentes.

Em 0,500 V pode-se observar um comportamento predominantemente capacitivo, revelando somente parte de um semicírculo, indicando uma elevada resistência de transferência de carga para a reação do CO_{ads} com espécies oxigenadas. Este comportamento era esperado, uma vez que, nestes potenciais, a formação de espécies oxigenadas na superfície da platina é uma reação muito lenta, fato evidente pelos baixos valores de corrente na curva de polarização em estado estacionário para a oxidação de CO em Pt/C (Figura 12). Em potenciais elevados, pode-se verificar a formação de dois semicírculos no plano complexo, cujos

diâmetros são dependentes do potencial. Após a atribuição a cada semicírculo a um processo eletródico, o comportamento dos mesmos com relação ao potencial pôde ser determinado. Os diagramas de Bode do ângulo de fase em função da freqüência da perturbação, Figura 26, assim como os diagramas de Nyquist (Figura 25) ilustram a qualidade do ajuste.

Figura 26: Diagrama de Bode do ângulo de fase para a oxidação de CO em Pt/C para diferentes potenciais. Os pontos representam os resultados experimentais e as linhas contínuas representam o ajuste realizado por meio de circuitos equivalentes.

Um outro experimento que contribuiu de maneira significativa para desvendar a origem destas respostas de impedância foi o experimento em que se variou a velocidade de rotação angular do eletrodo. Assim, aumentou-se a velocidade de rotação angular para 1000 rpm e os espectros de impedância foram obtidos nas mesmas condições anteriores, exceto pelo número de pontos adquiridos por década de freqüência (em escala logarítmica), que neste caso foram 5 pontos/década (Figura 27).

Figura 27: Espectros de Nyquist para a oxidação de CO em solução com diferentes velocidades de rotação angular do eletrodo, como indicado na Figura.

Como pode ser visualizado na Figura 27, em um mesmo potencial, ao aumentarmos a velocidade de rotação angular do eletrodo, o diâmetro do primeiro semicírculo (altas freqüências) diminui, enquanto que o diâmetro do segundo semicírculo (baixas freqüências) aumenta. Uma primeira análise destes resultados sugere que o semicírculo em altas freqüências está relacionado à resistência de transferência de carga para a reação entre moléculas de CO_{ads} e espécies OH_{ads} na superfície. O segundo semicírculo está relacionado a processos de adsorção da reação em estudo. Esta análise qualitativa dos resultados foi corroborada com os ajustes dos resultados experimentais com modelos de circuitos equivalentes, o que será descrito a seguir.

c) Ajuste dos resultados experimentais: O circuito equivalente utilizado para o ajuste dos resultados experimentais é mostrado na Figura 28.

Figura 28: Circuito Equivalente utilizado para o ajuste dos resultados experimentais.

No circuito equivalente proposto, os elementos podem ser atribuídos a parâmetros físico-químicos, como a resistência da solução ($R_{solução}$), resistência de transferência de carga (R_{tc}), capacidade da dupla camada (representada por um elemento de fase constante, como explicado a seguir) e impedância de adsorção, representado por $Z1$. Em relação à capacidade da dupla camada, algumas considerações devem ser feitas. É conhecido o fato de que, em eletrodos sólidos, a capacidade da dupla camada é geralmente substituída por um elemento de fase constante (CPE, do inglês “*constant phase element*”), cuja impedância é descrita como:

$$\hat{Z}_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\phi} \quad (7)$$

onde Q é um parâmetro de capacidade ($F\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{\phi-1}$) e $\phi \leq 1$ é um parâmetro que caracteriza a rotação do plano complexo (note-se que, quando $\phi = 1$, $Z_{\text{CPE}} = 1/\omega Q$, ou seja, a impedância de um capacitor). A origem deste comportamento pode estar relacionada tanto à micro-rugosidade do eletrodo quanto a uma dispersão da capacitância conectada com processos lentos de adsorção de íons e com a não-homogeneidade da superfície [12].

Com os valores de Q , um valor médio para a capacidade da dupla camada (C_{dc}) pode ser estimado por [12]:

$$Q = C_{dc}^{\phi} (R_{sol}^{-1} + R_{tc}^{-1})^{1-\phi} \quad (8)$$

O ajuste foi realizado com o programa “Zview”, da Ascribner®, mesmo programa utilizado para a aquisição dos resultados experimentais. O comportamento da resistência de transferência de carga em função do potencial pode ser visto na Figura 29:

Figura 29: Comportamento da resistência de transferência de carga em função do potencial eletródico. Os valores foram encontrados através do ajuste dos resultados experimentais com um circuito equivalente.

Como pode ser visto na Figura 29, ao aumentarmos o potencial de 0,850 para 0,875 V, há uma diminuição da resistência de transferência de carga, o que seria de se esperar para processos ativados. Entretanto, elevando-se ainda mais o potencial verifica-se um comportamento oposto, ou seja, um aumento da resistência de transferência e carga. Este aumento pode estar relacionado a dois processos: i) uma passivação da superfície devido ao aumento do grau de recobrimento por espécies oxigenadas, como foi verificado nos espectros de Nyquist na ausência de CO em solução e ii) uma diminuição da velocidade da reação devido ao consumo de CO na superfície do eletrodo. Estas duas hipóteses podem ocorrer concomitantemente e estão, de certa forma, relacionadas, visto que o grau de recobrimento por uma espécie influencia no grau de recobrimento da outra espécie. Um fato bastante interessante é a relação entre o valor da capacidade da dupla camada e o grau de recobrimento de CO na superfície do eletrodo. Bilmes e Arvia [58] encontraram que à medida que o grau de recobrimento por CO aumenta, há uma diminuição do valor da capacidade da dupla camada, ou seja, θ_{CO} e C_{dc} seriam grandezas inversamente proporcionais. Com a equação (8), os valores de capacidade da dupla camada foram estimados e são mostrados na Figura 30:

Figura 30: Valores médios da capacidade da dupla camada para Pt/C em uma solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com CO.

Pela Figura 30, pode-se perceber que, de 0,875 a 0,900 V há um aumento do valor da capacidade da dupla camada e, se considerarmos que θ_{CO} e C_{dc} seriam grandezas inversamente proporcionais, podemos supor que o grau de recobrimento de CO na superfície do eletrodo estaria, portanto, diminuindo. Uma outra evidência experimental da diminuição do grau de recobrimento de CO na superfície do eletrodo é a diminuição do semicírculo de baixas freqüências no intervalo de potencial em questão. Como foi verificado no experimento em que variou a velocidade de rotação do eletrodo, aumentando o fluxo de CO até a superfície, houve um aumento do semicírculo de baixas freqüências e uma diminuição do semicírculo de altas freqüências, relacionado com a resistência de transferência de carga. Assim, pode-se concluir que o aumento do valor da resistência de transferência de carga está relacionado com uma diminuição do grau de recobrimento de CO na superfície do eletrodo.

4.2.3.2. $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$

a) **Ausência de CO em solução:** Os espectros de impedância foram obtidos com 5 pontos/década de frequência, visto que esta quantidade de pontos mostrou-se adequada para descrever o comportamento do sistema, com a vantagem de que o tempo de experimento é menor quando comparado aos experimentos com Pt/C. Com isso, são evitados problemas relacionados com a dependência temporal da resposta de impedância, bem como modificações da superfície do eletrodo devido à dissolução do segundo metal.

Na ausência de CO em solução, os espectros de Nyquist (Figura 31) mostram um comportamento característico de um circuito equivalente RC em série, em que R é a resistência da solução e C é a capacidade da dupla camada. Idealmente, a impedância desse circuito equivalente fornece uma linha vertical no diagrama de Nyquist, mas, conforme exposto anteriormente, em eletrodos sólidos a capacidade da dupla camada geralmente é substituída por um CPE (elemento de fase constante). Pode ser claramente visto que o aumento do potencial não influenciou, de maneira significativa, a resposta de impedância para o sistema. Além disso, os espectros de Nyquist mostram um comportamento predominantemente capacitivo, ou seja, neste intervalo de potenciais qualquer reação que esteja acontecendo com uma velocidade muito lenta (elevada R_{tc}) é independente do potencial aplicado. Assim, a formação de espécies oxigenadas superficiais a partir da oxidação da água não é uma explicação adequada para o comportamento encontrado.

Figura 31: (A) Diagramas de Nyquist e (B) Diagramas de Bode do ângulo de fase em função da frequência da perturbação para Pt₇₅Sn₂₅/C em eletrólito suporte (ausência de CO em solução).

b) Na presença de CO em solução: Diferentemente do caso anterior (ausência de CO em solução), os espectros de Nyquist obtidos com CO em solução em diferentes potenciais (Figura 32A) mostram, aparentemente, um semicírculo capacitivo cujo diâmetro é inversamente proporcional ao potencial aplicado, como esperado para processos ativados. Entretanto, os diagramas de Bode, referentes ao comportamento do ângulo de fase em função da frequência, revelam que em frequências altas (entre 100 a 10.000 Hz) existe um outro processo, como pode ser visualizado na Figura 32B.

Para o ajuste dos resultados de impedância, o mesmo circuito equivalente encontrado para a resposta de impedância para a oxidação de CO em Pt/C pode ser empregado, gerando ajustes bastante razoáveis, como pode ser visto nas Figuras 32A e B. Pelo resultado do ajuste, foi verificado que o semicírculo de altas frequências, assinalado aqui como a resistência de transferência de carga da reação, aumenta levemente com o aumento do potencial. Este semicírculo não pode ser visualizado nos diagramas de Nyquist (Figura 32B), mas esta relaxação em altas

freqüências fica evidente no diagrama de Bode do ângulo de fase em função da freqüência (Figura 32B).

Voltando aos resultados de impedância obtidos na ausência de CO em solução, é visto que, nesse caso, havia um comportamento independente do potencial (Figura 31), indicando que, no intervalo de potenciais estudado, a formação de espécies oxigenadas através da oxidação da H_2O não foi verificada. Portanto, o comportamento do semicírculo de altas freqüências com CO em solução indica que algum parâmetro relacionado à reação entre as espécies oxigenadas, já presentes na fase SnO_2 com moléculas de CO adsorvidas em sítios de Pt, está influenciando o mecanismo da reação e, conseqüentemente, alterando os valores da resistência de transferência de carga. Em baixas freqüências (< 1 Hz), pode ser visto nos diagramas de Nyquist (Figura 32A) um semicírculo, cujo diâmetro diminui a medida que o potencial aumenta. A atribuição desse segundo semicírculo à impedância de adsorção, como foi realizado para a oxidação de CO sobre Pt/C, mostra que essa impedância de adsorção está, portanto, diminuindo com o potencial.

A)

B)

Figura 32: (A) Diagramas de Nyquist e (B) Diagramas de Bode do ângulo de fase em função da frequência da perturbação para diferentes potenciais. Os pontos representam os resultados experimentais e as linhas contínuas são referentes ao ajuste.

De maneira análoga ao caso da Pt/C, os resultados parecem indicar uma relação entre os semicírculos de alta e de baixa frequência, sendo que à medida que o semicírculo de baixas frequências, assinalado como uma impedância de adsorção, diminui, o semicírculo de altas frequências, atribuído à resistência de transferência de carga da reação associado à capacidade da dupla camada, aumenta. Utilizando os mesmos argumentos usados para o caso da Pt/C, relacionados com θ_{CO} e C_{dc} , isto é, que seriam grandezas inversamente proporcionais, verifica-se que, à medida que θ_{CO} diminui (fato evidenciado pelo aumento da capacidade da dupla camada, Figura 33A), a resistência de transferência de carga (R_{tc}) aumenta, como mostra a Figura 33B:

Figura 33: (A) Valores médios da capacidade da dupla camada para Pt₇₅Sn₂₅/C em uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ saturada com CO em função do potencial. (B) Resistência de transferência de carga para a reação em função do potencial.

Fica evidente, com os resultados mostrados nas Figuras 33A e 33B que, de fato, há um aumento da resistência de transferência de carga com o potencial ao mesmo tempo em que ocorre um aumento dos valores da capacidade da dupla camada, relacionada com a diminuição do grau de recobrimento de CO na superfície. Estas conclusões corroboram o comportamento do semicírculo de baixas frequências (relacionado aos processos de adsorção), que diminui com o aumento do potencial.

4.2.3.3. Pt₆₅Ru₃₅/C:

a) Na ausência de CO em solução: Os diagramas de Nyquist e de Bode revelaram uma dependência dos processos ocorrendo na interface com o potencial aplicado, muito semelhante ao encontrado para Pt/C, como mostrado na Figura 34.

A)

B)

Figura 34: (A) Diagramas de Nyquist e (B) Diagramas de Bode do ângulo de fase em função da frequência da perturbação.

Como pode ser visto, à medida em que o potencial eletródico fica mais positivo, uma diminuição do semicírculo pode ser verificada, comportamento bem característico de processos ativados.

Os materiais bimetálicos de PtRu são bastante conhecidos por sua propriedade de formar espécies oxigenadas em baixos potenciais, devido à elevada afinidade de Ru para formar tais espécies. Diferentemente dos resultados encontrados para Pt/C na ausência de CO em solução, em todos os potenciais estudados houve um decréscimo do diâmetro do semicírculo com o aumento do potencial. É de se esperar, portanto, que na presença de CO em solução, a resistência de transferência de carga também apresente o mesmo comportamento.

b) Na presença de CO em solução: O comportamento do material Pt₆₅Ru₃₅/C em uma solução saturada de CO mostrou um comportamento diferente dos demais materiais estudados na presente dissertação. Somente um processo foi verificado

tanto no plano complexo (diagrama de Nyquist), quanto nos diagramas de Bode do ângulo de fase em função da frequência da perturbação (Figuras 35A e 35B, respectivamente).

A)

B)

Figura 35: (A) Diagramas de Nyquist e (B) Diagramas de Bode do ângulo de fase em função da frequência da perturbação.

Conforme previsto e discutido anteriormente, a resistência de transferência de carga para a eletro-oxidação de CO sobre $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$ mostrou-se inversamente proporcional ao potencial eletródico.

Nesse caso, o ajuste dos resultados experimentais foi realizado empregando-se o circuito equivalente, mostrado na Figura 25, excluindo-se o elemento Z_1 , responsável pelo segundo tempo de relaxação.

4.2.4.3. Análise comparativa entre os materiais estudados

Informações interessantes a respeito da reação de eletro-oxidação de monóxido de carbono sobre os diferentes materiais estudados surgem da comparação dos resultados de impedância obtidos com os três materiais estudados, como é mostrado na Figura 36, em que os diagramas de Bode (ângulo de fase em função da frequência) são mostrados em um único gráfico.

Figura 36: Diagramas de Bode do ângulo de fase em função da frequência da perturbação para Pt₆₅Ru₃₅/C, Pt₇₅Sn₂₅/C e Pt/C.

Embora os potenciais em que foram realizados os experimentos nos diferentes materiais são diferentes, os resultados mostram que os processos que estão ocorrendo na superfície da Pt₇₅Sn₂₅/C são mais rápidos, isto é, aparecem em frequências mais altas, em relação à Pt e Pt₆₅Ru₃₅/C. Assumindo que este processo

é devido à resistência de transferência de carga para a reação entre CO_{ads} e OH_{ads} , podemos concluir que a velocidade da reação da oxidação de CO em $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$ é mais rápida do que na superfície dos demais materiais. Entretanto, os diagramas de Bode do ângulo de fase em função da frequência devem ser analisados com cuidado, visto que, para um mesmo valor de resistência de transferência de carga associados a valores diferentes de capacidade da dupla camada, o tempo de relaxação será diverso.

Assim, para determinar em qual material a reação é mais rápida, faz-se necessário também a comparação direta dos valores de resistência de transferência de carga determinados pelo ajuste dos resultados experimentais com o circuito equivalente proposto. A Figura 37 ilustra o comportamento dos valores de resistência de transferência de carga em função do potencial eletrodo.

Figura 37: Resistência de transferência de carga em função do potencial eletrodo. (-■-) $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$, (-■-) $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$ e (-■-) Pt/C .

Como pode ser verificado na Figura 37, de fato, os valores de resistência de transferência de carga são menores para $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$, seguidos por Pt/C e $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$, respectivamente e refletem, portanto, a mesma tendência mostrada no diagrama de Bode do ângulo de fase em função da frequência da perturbação (Figura 36).

A origem dessa maior velocidade da reação pode estar relacionada a diferentes efeitos, como a presença de espécies oxigenadas já presentes na fase SnO_2 , bem como uma menor energia de adsorção Pt-CO neste material, o que está de acordo com os resultados obtidos por cálculos teóricos, descritos na seção 1.1.2. De fato, analisando o processo que ocorre em baixas frequências, que está relacionado aos processos de adsorção do monóxido de carbono, pode-se verificar que este também ocorre em frequências mais altas, em comparação com a Pt/C . Note-se que, no caso de $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$ aparece somente um tempo de relaxação, devido ao acoplamento da resistência de transferência de carga com a capacidade da dupla camada. Assim, não podemos fazer uma comparação direta entre os processos de adsorção que ocorrem neste material com os processos de adsorção em $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$ e Pt/C . Ademais, a energia de adsorção de OH sobre Ru é maior do que sobre Pt (Tabela 1) e este fato poderia explicar uma cinética mais lenta neste material.

5. Conclusões

Os estudos potenciodinâmicos de oxidação de CO_{ads} (“Stripping de CO”) e de CO em uma solução saturada de CO revelaram que para os materiais $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$ e Pt/C há um deslocamento de potencial para valores mais positivos quando CO está presente em solução, devido a uma competição de sítios de adsorção entre moléculas de CO e H_2O , responsáveis pela reação. Por outro lado, no material bimetálico $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$ a presença de CO em solução não influenciou de maneira significativa o potencial de início da oxidação, visto que, nesse material, não há adsorção competitiva entre CO e H_2O , já que, os cálculos teóricos e alguns experimentos mostraram que CO não tem afinidade para se adsorver em sítios de Sn. Assim, as moléculas de CO se adsorvem continuamente em sítios de Pt, enquanto os sítios de Sn estão sendo utilizados por espécies OH.

A curva de polarização em estado estacionário revelou que, dentre os 3 materiais estudados, o material bimetálico $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$ apresentou a maior atividade eletrocatalítica, isto é, maiores densidades de correntes em menores sobrepotenciais. Isso foi, em grande parte, esclarecido através dos experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Com a espectroscopia de impedância eletroquímica foi verificada a formação de espécies oxigenadas em Pt/C e em $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$ no intervalo de frequências estudado, enquanto que em $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$ os diagramas de impedância revelaram um comportamento predominantemente capacitivo, indicando a ausência de reações de transferência de carga devido à oxidação da H_2O para formar hidróxidos/óxidos na superfície do material. Também foi demonstrado que os processos relacionados à

reação entre CO_{ads} e espécies oxigenadas superficiais são mais rápidos em $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$ do que em Pt/C e $\text{Pt}_{65}\text{Ru}_{35}/\text{C}$, como ficou evidente no diagrama de Bode do ângulo de fase em função da frequência e pelos valores da resistência de transferência de carga.. Mais especificamente, a menor resistência de transferência de carga para a reação em $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{25}/\text{C}$ aparece em frequências mais altas, provavelmente devido à reação ocorrer com espécies oxigenadas já presentes na fase SnO_2 , presente no material. Por outro lado, os processos de adsorção são mais rápidos devido a menor energia de adsorção de CO sobre Pt, de acordo com os resultados encontrados por cálculos teóricos.

6. Referências Bibliográficas

1. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**, v.12, p. 268-272, 1989.
2. HAMANN, C. H.; HAMMET, A.; VIELSTICH, W. Electrochemistry. 1^a. Ed. New York, Wiley-VHC, 1998.
3. TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Eletroquímica: Princípios e aplicações. 2^a. Ed. São Paulo, Edusp, 2005.
4. WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. **Química Nova**, 23, n.4 p. 538-546, 2000.
5. GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e Poluição Ambiental. **Química Nova**, 23 (2), p. 262-266, 2000.
6. GILMAN, S. The Mechanism of Electrochemical Oxidation of Carbon Monoxide and Methanol on Platinum. II. The "Reactant-Pair" Mechanism for Electrochemical Oxidation of Carbon Monoxide and Methanol. **Journal of Physical Chemistry**, v. 68, p. 70-80, 1964.
7. LEBEDEVA, N. P.; KOPER, M.T.M.; FELIU, J. M.; VAN SANTEN, R. A. Mechanism and kinetics of the electrochemical CO adlayer oxidation on Pt(111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 524-525, p. 242-251, 2002.

8. IWASITA, T. Methanol and CO electrooxidation. In: **Handbook of Fuel Cells**; Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H.A., Eds. Wiley-UK: Chichester; vol. 2, 2003.
9. SANTIAGO, E. I.; PAGANIN, V. A.; DO CARMO, M.; GONZÁLEZ, E.R.; TICIANELLI, E.A. Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 575 p 53-60, 2005.
10. SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H.A.; STÄB, G. D.; URBAN, P. M.; KOLB, D. M.; BEHM, R. J. Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuration. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 7, p. 2354-2358, 1998.
11. SCHIMDT, T. J.; GASTEIGER, H. A. Rotating Thin-Film method for supported catalysts. In: **Handbook of Fuel Cells**. Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H.A., Eds. Wiley-UK: Chichester, 2003; vol. 2
12. WATANABE, M.; MOTOO, J. Electrocatalysis by ad-atoms : Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.60, p.275-273, 1975.
13. GASTEIGER, H. A.; MARKOVIC, N.; ROSS JR. P. N.; CAIRNS, E. J. CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 617-625, 1994.
14. SHIMAZU, K.; WEISSHAAR, D.; KUWANA, T. Electrochemical dispersion of Pt microparticles on glassy carbon electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 223, p. 223-234, 1987.

15. HAMMER B.; MORIKAWA, Y.; NORSKOV, J. K. CO Chemisorption at Metal Surfaces and Overlayers, **Physical Review Letters**, v. 76, n. 12, p.2141-2144, 1996.
16. HAMMER, B.; NORSKOV J. K. Theoretical surface science and catalysis calculations and concepts. **Advances in Catalysis**, 45, 71, 2000.
17. KOPER, M. T. M., Electrocatalysis on bimetallic and alloy surfaces. **Surface Science**, 548, 1-3, 2004.
18. SHUBINA, T. E.; KOPER, M.T.M. Quantum-chemical calculations of CO and OH interacting with bimetallic surfaces. **Electrochimica Acta**, v.47, p. 3621-3628, 2002.
19. LIU, P.; LOGADOTTIR, A.; NORSKOV, J.K. Modeling the electro-oxidation of CO and H₂/CO on Pt, Ru, PtRu and Pt₃Sn. **Electrochimica Acta**, 48, p.3731-3742, 2003.
20. WANG, K.; GASTEIGER, H.A.; MARKOVIC, N M.; ROSS, P.N. On the reaction pathway for methanol and carbon monoxide electrooxidation on pt-sn alloy versus pt-ru alloy surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 16, p. 2587-2593, 1996.
21. MARKOVIC, N. M.; GRGUR, B. N.; LUCAS, C. A.; ROSS, P. N. Electrooxidation of CO and H₂/CO Mixtures on Pt(111) in Acid Solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v.103, p. 487-495, 1999
22. VILLEGAS, I.; WEAVER, M., M. Carbon monoxide adlayer structures on platinum (111) electrodes: A synergy between in situ scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, 101(2), p.1648-1660,1994.

23. BATISTA, E. A.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. Mechanism of stationary bulk CO oxidation on Pt(111) electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 38. p. 14216-14222, 2004.
24. LIMA, F. H. B.; GIZ, M. J.; TICIANELLI, E. A. Electrochemical Performance of Dispersed Pt-M (M =V, Cr and Co) nanoparticles for the Oxygen Reduction Electrocatalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Special Issue J.Braz.Chem.Soc. and Rev.Soc.Quim.Mex. v. 16, n.3, p. 328-336, 2005.
25. MIN, M.; CHO, J.; CHO, K.; KIM, H. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 4211- 4217, 2000.
26. LASIA, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications. In: **Modern Aspects of Electrochemistry**, v.32, p.143-248, 1999.
27. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2a. Ed, Nova Iorque, Wiley, 2001
28. EPELBOIN, I; GABRIELLI, C.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI, H. In: **Comprehensive Treatise of Electrochemistry**, v. 4, Plenum Press, New York, 1981.
29. GABRIELLI, C. Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. **Technical report number 004**, Solartron, Hampshire, 1990.
30. FREIRE, T. J. P.; GONZALEZ, E. R. Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.503, p. 57-68, 2001.

31. PAGANIN, V. A.; OLIVEIRA, C. L. F.; TICIANELLI, E. A.; SPRINGER, T. E.; GONZÁLEZ, E. R. Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell. **Electrochimica Acta**, v.43, n. 24, p. 3761-3766, 1998.
32. MUELLER, J. T.; URBAN, P. M. Characterization of direct methanol fuel cells by ac impedance spectroscopy. **Journal of Power Sources**, v. 75, p. 139–143, 1998.
33. AZEVEDO, D. C.; PINHEIRO, A. L. N.; TORRESI, R. M.; GONZALEZ, E. R. Impedance study of CO oxidation on polycrystalline platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 532, p.43-48, 2002.
34. WAGNER, N.; SCHULZE, M. Change of electrochemical impedance spectra during CO poisoning of the Pt and Pt/Ru anodes in a membrane fuel cell (PEFC). **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3899-3907, 2003.
35. MELNICK, R. E.; PALMORE, G.R.T. Impedance Spectroscopy of the electro-oxidation of methanol on polished polycrystalline platinum. **Journal of Physical Chemistry B**, 105, p.1012-1025, 2001.
36. MELNICK, R. E.; PALMORE, G.R.T. Time-dependent impedance of the electro-oxidation of methanol on polished polycrystalline platinum. **Journal of Physical Chemistry B**, 105, p.9449-9457, 2001
37. WANG, X.; HSING, I-M.; LENG, Y-J.; YUE, P-L. Model interpretation of electrochemical impedance spectroscopy and polarization behavior of H₂/CO mixture oxidation in polymer electrolyte fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 4397– 4405, 2001.

38. LENG, Y-J.; WANG, X.; HSING, I-M. Assessment of CO tolerance for different Pt-alloy anode catalysts in a polymer electrolyte fuel cell using ac impedance spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 528, p. 145-152, 2002.
39. WANG, X.; HSING, I-M. Kinetics investigation of H₂/CO electro-oxidation on carbon supported Pt and its alloys using impedance based models. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 556, p. 117-126, 2003.
40. GONZALEZ, R.; TICIANELLI, E. A.; PINHEIRO, A. L. N.; PEREZ J. **Journal of Brazilian Patent**, INPI-SP nº. 00321, 1997.
41. LIZCANO-VALBUENA, W. H.; AZEVEDO, D. C.; GONZALEZ, E. R. Supported metal nanoparticles as electrocatalysts for low-temperature fuel cells. **Electrochimica Acta**, v.49, p. 1289–1295, 2004.
42. PINHEIRO, A. L. N.; OLIVEIRA-NETO, A.; DE SOUZA, E. C.; PEREZ, J.; PAGANIN, V. A.; TICIENELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v.6, p.1-8, 2003.
43. DOS SANTOS, L.; COLMATI, F.; GONZÁLEZ, E. R. Preparation and characterization of PtRu/C catalysts with high Ru content. **Journal of Power Souces**. In press.
44. PEREZ, J.; TANAKA, A.A.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Application of the Flooded-Agglomerate Model to Study Oxygen Reduction on Thin Porous Coating Rotating Disk Electrode. **Journal of the Electrochemical Society**, v.141, n. 2, p. 431-436, 1994.
45. HARGREAVES, J.S.J. Powder X-ray diffraction and heterogeneous catalysis. **Crystallography Reviews**, v.11, n.1, p. 21-34, 2005.

46. CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. 2nd edition, Adison-Wiley Publishing Company, Inc, 1978.
47. MASCARENHAS, Y. P.; PINHEIRO, J. M. V. Programa para o cálculo do parâmetro de rede pelo método dos mínimos quadrados. **SBPC**, 1985.
48. RADMILOVIC, V.; RICHARDSON, T. J.; CHEN, S. J.; ROSS JR., P. N. Carbon-supported Pt-Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H₂, CO, and H₂/CO mixtures. Part I. Microstructural characterization. **Journal of catalysis**, v. 232, p.199-209, 2005.
49. JIANG, L.; GONGQUAN, S.; SUN, S.; LIU, J.; TANG, S.; LI, H.; ZHOU, B.; XIN, Q. Structure and chemical composition of supported Pt-Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v.50, p.5384-5389, 2005.
50. VILLULLAS, H.M.; MATTOS-COSTA, F.I.; NASCENTE, P.A.P.; BULHÕES, L.O.S. Anodic oxidation of formaldehyde on Pt-modified SnO₂ thin film electrodes prepared by a sol-gel method. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3909-3916, 2004.
51. KINOSHITA, K.; SONEHART, P. Preparation and characterization of high dispersed electrocatalytic materials. In: **Modern Aspects of Electrochemistry**, vol.12, p. 183-266, 1977.
52. STAMENKOVIC, V.; ARENZ, M.; BLIZANAC, B.B.; MAYRHOFER, K.J.J.; ROSS, P.N., MARKOVIC, M.N. In situ CO oxidation on well characterized Pt₃Sn (hkl) surfaces: A selective review. **Surface Science**, v. 576, p. 145-157, 2005.

53. GASTEIGER, H.A.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P.N. H₂ and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 1. Rotating Disk Electrode Studies of the Pure Gases Including Temperature Effects. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 8290-8301, 1995.
54. HARRINGTON D. A.; CONWAY, B. E. ac Impedance of faradaic reactions involving electrosorbed intermediates – I. Kinetic theory. **Electrochimica Acta**, v. 32, n. 12, p. 1703-1712, 1987.
55. DE GIZ, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R. Mechanistic study of the hydrogen evolution reaction on Ni-Co-Zn electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1775-1779, 1994.
56. HITZ, C.; LASIA, A. Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 500, p. 213–222, 2001.
57. ARMOSTRONG, R. D.; HENDERSON, M. Impedance plane display of a reaction with an adsorbed intermediate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 39, p. 81-90, 1972.
58. BILMES, S.A.; ARVIA, A.J. Kinetics and mechanism of the early stages of the voltammetric electrooxidation of carbon monoxide preadsorbed on ppolycrystalline platinum in acid electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.198, p.137-148, 1986.