Kênia da Silva Freitas

**Eletrocatalisadores de Ligas de Platina Dispersos em
Substratos de Óxidos para a Reação de Oxidação de
Hidrogênio Puro e na Presença de CO.**

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos, da Universidade de São Paulo para
a obtenção do título de Doutor em Ciências
(Físico-Química)

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli

São Carlos

2009

Foram muitos os obstáculos e as dificuldades pra chegar até aqui...

Dedico este trabalho aos meus pais que são o alicerce da minha vida e foram o alicerce desta minha conquista. Dedico também as minhas irmãs Keila e Cláudia, pelo carinho, amor e incentivo e por estarem sempre presentes na minha vida, mesmo eu estando longe tanto tempo. E por fim, mas não menos importante, dedico este trabalho aos meus sobrinhos: Lucas, Lunne e Yasmim por serem a alegria da minha vida.

Dedico também, ao meu namorado Robson, pela animação, atenção, confiança em mim e no meu trabalho, pelo estímulo, compreensão, motivação, pela tolerância e pelo respeito.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a todo que de alguma forma contribuíram na realização deste trabalho:

...à Deus.

...ao Instituto de Química de São Carlos pela infraestrutura e apoio institucional;

...ao Prof. Dr. Edson Antonio Ticianelli, pela orientação, contribuição profissional e principalmente pela confiança no meu trabalho;

...aos amigos Maristela, Lílíane, Koxo, Adriano, Marcinha e Daniela pela amizade dentro e fora do laboratório;

... ao Valdecir, pela ajuda nas medidas da célula a combustível e pelas sugestões;

...ao meu amigo Luis Gustavo (Lafon), pela boa vontade e grande ajuda no início deste trabalho;

...ao Pietro, pela ajuda nas medidas, pelas discussões com relação aos resultados e pela amizade

...aos caros amigos do Laboratório de Eletroquímica: Amanda, Fábio, Gustavo, Janaina, Luciano, Melina, Eduardo, Cassandra, Scoob, Demétrius, Bruno, Adão, Felipe e a todos que lá encontrei pela amizade e contribuição para com este trabalho;

...a minha grande amiga Márcia, pela amizade, conversas e por me apoiar e incentivar sempre nos momentos difíceis, muito obrigada

.... às secretárias da Pós Graduação: Andréia e Sílvia sempre cordiais e dispostas a ajudar;

...ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton, LNLs, pela utilização da linha de absorção de raios X

...ao CNPq, pelo apoio financeiro

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO I.....	12
INTRODUÇÃO.....	12
1.1. Células a combustível.....	13
1.2. Catalisadores baseados em óxidos.....	17
1.3. Mecanismo da ROH.....	24
1.4. Envenenamento do catalisador de Pt por CO e a reação de oxidação de hidrogênio.....	28
1.4.1. Mecanismo bifuncional.....	31
1.4.2. Efeito eletrônico.....	32
 CAPÍTULO II.....	 36
OBJETIVOS E METODOLOGIA DE TRABALHO.....	36
 CAPÍTULO III.....	 37
PARTE EXPERIMENTAL.....	37
3.1. Soluções e reagentes.....	27
3.2. Preparação dos catalisadores dispersos.....	38
3.2.1. Preparação dos suportes de óxidos.....	38
3.2.2. Preparação do suporte WC/C.....	39
3.2.3. Preparação de Pt-WC/C e Pt/MO _x	39
3.3. Preparação dos eletrodos de camada ultrafina porosa e eletrodo de disco rotatório.....	40
3.4. Preparação dos eletrodos de difusão de gás.....	41
3.4.1. Preparação da camada catalisadora.....	42
3.5. Membrana trocadora de prótons e preparação do conjunto membrana e eletrodos.....	43
3.6. Célula unitária.....	44
3.7. Caracterização Física dos catalisadores.....	45
3.7.1. Difração de Raios X.....	45
3.7.2. Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	47
3.7.3. Espectroscopia de Absorção de Raios X.....	47
3.8. Caracterização eletroquímica dos catalisadores.....	49
3.8.1. Voltametria cíclica e curvas de polarização em eletrodos rotatórios.....	49

3.8.2. Curvas de polarização em estado estacionário e espectrometria eletroquímica de massa.....	51
CAPÍTULO IV.....	54
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1. Caracterização Física dos catalisadores.....	54
4.1.1. Energia dispersiva de raios X e difração de raios X.....	54
4.1.2. Espectroscopia de Absorção de Raios X.....	61
4.2. Caracterização Eletroquímica.....	66
4.2.1. Eletrodo de Disco Rotatório.....	66
4.2.1.1. Análise das voltametrias cíclicas.....	66
4.2.1.2. Curvas corrente-potencial em estado estacionário para a oxidação de H ₂	70
4.2.2. Curvas de Polarização em Estado Estacionário em Células Unitárias e MS on-line.....	86
CAPÍTULO V.....	100
CONCLUSÕES.....	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.** Representação dos componentes básicos de uma célula unitária (MEA).....44
- FIGURA 2.** Difratoograma de raios-X do suporte: (a) WC/C, e de Pt dispersa nos substratos (b) PtWC/C, (c) PtWO₃/C, (d) PtRuO₂/C e (e) PtRhO₂/C. O difratograma de Pt/C comercial foi usado como padrão. As composições estão mostradas na Figura.....56
- FIGURA 3.** Espectro de XANES na borda Pt L₃ edge para: a) PtWC/C obtido a 50 mV vs. ERH para as três composições.(b) PtW/C (30 % WC) obtido em 3 diferentes potenciais de eletrodo em H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹62
- FIGURA 4.** Espectro de XANES na borda Pt L₃ edge para: (a) PtWO₃/C, (c) PtRuO₂/C, obtido a 50 mV vs. ERH para as três composições; (b) PtWO₃/C (90:10) e (d) PtRuO₂/C 15 % obtido em diferentes potenciais de eletrodo em H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹64
- FIGURA 5.** Espectro de XANES na borda Pt L₃ edge para PtRhO₂/C: obtido á 50 mV vs. ERH para as três composições e (b), PtRhO₂/C (15 % RhO₂) em diferentes potenciais de eletrodo em H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹65
- FIGURA 6.** Voltamogramas cíclicos para eletrodos: (a)Pt-WC, (b) WC/C, (c) PtWO₃/C, (d) PtRuO₂/C e (e) PtRhO₂/C e RhO₂/C obtidos no eletrodo de camada ultra fina Eletrólito a uma velocidade de varredura de 50 mV, eletrólito: H₂SO₄ 0,5 M. Composições mostradas na Figura. O perfil voltamétrico da Pt foi colocado para comparação.....68
- FIGURA 7.** Voltamogramas cíclicos para eletrodos: (a) PtRhO₂/C e (b) RhO₂/C obtidos no eletrodo de camada ultra fina Eletrólito: H₂SO₄ 0,5 M. O perfil voltamétrico da Pt foi colocado para comparação.....69
- FIGURA 8.** Curvas corrente-potencial em estado estacionário para a oxidação de H₂, a uma velocidade de varredura de 2 mVs⁻¹ em várias velocidade angulares em solução ácida saturada com H₂ à 25°C; H₂SO₄ 0,5 mol.L⁻¹. Catalisadores mostrados na Figura. Correntes normalizadas pela área geométrica do eletrodo (0.196 cm²).....71

FIGURA 9. Curvas corrente-potencial em estado estacionário para a oxidação de H_2 , uma velocidade de varredura de 2 mVs^{-1} em várias velocidade angulares em solução ácida saturada com H_2 à 25°C ; H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Catalisadores mostrados na Figura. Correntes normalizadas pela área geométrica do eletrodo (0.196 cm^2).....	73
FIGURA 10. Diagrama de Levich para oxidação de H_2 para os catalisadores em estudo; 25°C ; H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$	76
FIGURA 11. Diagrama de Tafel corrigido por transporte de massa para a oxidação de hidrogênio para o catalisador Pt-WC/C: (a) assumindo a cinética reversível e (b) assumindo cinética irreversível. Composições mostradas nas figuras.....	79
FIGURA 12. Diagrama de Tafel corrigido por transporte de massa para a oxidação de hidrogênio para o catalisador Pt-WO ₃ /C: (a) assumindo a cinética reversível e (b) assumindo cinética irreversível. Composições mostradas nas figuras.....	81
FIGURA 13. Diagrama de Tafel corrigido por transporte de massa para a oxidação de hidrogênio para o catalisador PtRuO ₂ /C: (a) assumindo a cinética reversível e (b) assumindo cinética irreversível. Composições mostradas nas figuras.....	82
FIGURA 14. Diagrama de Tafel corrigido por transporte de massa para a oxidação de hidrogênio para o catalisador PtRhO ₂ /C: (a) assumindo a cinética reversível e (b) assumindo cinética irreversível. Composições mostradas nas figuras.....	83
FIGURA 15. Diagrama de Tafel corrigido por transporte de massa para a oxidação de hidrogênio para o catalisador RhO ₂ /C: (a) assumindo a cinética reversível e (b) assumindo cinética irreversível.....	84
FIGURA 16. Diagrama de Tafel corrigido por transporte de massa para a oxidação de hidrogênio para o suporte WC/C: (a) assumindo a cinética reversível e (b) assumindo cinética irreversível. Composições mostradas nas figuras.....	85
FIGURA 17. Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias alimentados com O_2 no catodo e H_2 e H_2/CO (100 ppm) no ânodo. (a) PtWC/C e (b) PtWO ₃ /C. Composições mostradas nas Figuras.....	88

FIGURA 18. Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias alimentados com O_2 no catodo e H_2 e H_2/CO (100 ppm) no ânodo. (a) $PtRuO_2/C$ e (b) $PtRhO_2/C$. Composições mostradas nas Figuras.....91

FIGURA 19. (a) Ganho de corrente vs sobrepotencial obtido por EMS e (b) Densidade de corrente vs sobrepotencial da célula para os ânodos estudados. $T = 85\text{ }^{\circ}C$93

FIGURA 20. (a) Ganho de corrente vs sobrepotencial obtido por EMS e (b) Densidade de corrente vs sobrepotencial da célula para os ânodos estudados. $T = 85\text{ }^{\circ}C$. Catalisador: $PtWO_3/C$96

FIGURA 21. a) Ganho de corrente vs sobrepotencial obtido por EMS e (b) Densidade de corrente vs sobrepotencial da célula para os ânodos estudados. $T = 85\text{ }^{\circ}C$. Catalisador: $PtRuO_2/C$97

FIGURA 22. a) Ganho de corrente vs sobrepotencial obtido por EMS e (b) Densidade de corrente vs sobrepotencial da célula para os ânodos estudados. $T = 85\text{ }^{\circ}C$. Catalisador: $PtRhO_2/C$98

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Coeficientes de Tafel para os vários mecanismos para a reação de oxidação de hidrogênio..... 28.

TABELA 2. Composição obtidas por EDX para os catalisadores de platina suportados sobre óxidos.....55

TABELA 3. Tamanho de cristalitos e parâmetro de rede obtidos por XDR para os catalisadores de platina suportados sobre óxidos.....59

RESUMO

Neste trabalho são apresentados resultados dos estudos da reação de oxidação de hidrogênio puro realizados em eletrodos rotatório em camada ultrafina porosa e na presença de CO em células a combustível utilizando catalisadores formados por Pt dispersas em substratos de óxidos, tais como, Pt/RuO₂-C, Pt/RhO₂-C, Pt/WO₃-C e em Pt/WC-C. As reações foram também estudadas em suporte puro, como, RhO₂/C e WC/C em diferentes proporções atômicas. Este estudo teve como finalidade estudar as propriedades catalíticas destes materiais visando elucidar os mecanismos da reação de oxidação de hidrogênio (ROH) sobre estes catalisadores dispersos, possibilitando a obtenção de parâmetros cinéticos das reações. Em conjunto com as medidas eletroquímicas, foram realizados estudos sobre as propriedades eletrônicas e estruturais destes catalisadores, o que possibilita relacionar suas propriedades eletrônicas e estruturais com a cinética da HOR. Observou-se que a presença dos óxidos de Ru, Rh e WO₃ favorecem a diminuição do grau de recobrimento da Pt por CO, deixando mais sítios disponíveis a ROH, em consequência do esvaziamento da banda 5d da Pt, o que diminui a retro-doação de elétrons da Pt ao CO, diminuindo a força da ligação Pt-CO. Como observado, essas modificação eletrônicas observadas nos espectros de XANES não induziram a nenhuma mudança perceptível na cinética ou no mecanismo reacional. Para quase todos os catalisadores, a tolerância ao CO pode ser explicada tanto em termos do mecanismo eletrônico como do bifuncional evidenciado pela formação de CO₂ nas medidas de EMS.

ABSTRACT

This work shows results of studies of the hydrogen oxidation reaction (HOR) pure in rotation in ultra porous layer and in the presence of CO in the fuel cell to the electrocatalysts of Pt alloy dispersed on oxide substrates such Pt/RuO₂-C, Pt/RhO₂-C, Pt/WO₃-C, Pt/WC-C and pure materials, as RhO₂/C and WC. The study of the catalytic properties of these materials to elucidate the mechanisms of hydrogen oxidation reaction on these dispersed catalysts, allowing the collection of kinetic parameters of reactions. Together with the electrochemical measurements were carried out studies on the structural and electronic properties of these catalysts, which allow relating their structural and electronic properties with the kinetics of the HOR. It was observed that the presence of oxides of Ru, Rh and WO₃ encourage the reduction of the degree of coating of Pt by CO, leaving more sites available to ROH, as a consequence of emptying of the Pt 5d band, which reduces the back-donation of electrons from Pt to CO by reducing the strength of Pt-CO binding. As noted, these changes observed in electronic spectra of XANES not led to any perceptible change in the kinetics or the reaction mechanism. For almost all catalysts, the CO tolerance can be explained in terms of the electronic effect and the bifunctional mechanism evidenced by the formation of CO₂ in the EMS.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

As reações eletroquímicas que envolvem a transferência de carga entre uma substância reagente e um substrato são reações heterogêneas. Em muitos casos, o material eletródico só participa da reação como doador ou aceptor de elétrons.

Quando o material do eletrodo também participa do processo fornecendo sítios onde ocorre a adsorção de reagentes e intermediários é classificado como *eletrocatalisador*. A platina é um dos materiais de eletrodo cujas características incluem alta capacidade de adsorver os reagentes. A probabilidade de se atingir uma situação energética favorável à transferência de carga, em temperaturas não muito acima da ambiente, chegando a acontecer espontaneamente se a configuração for adequada, a fazem um dos eletrocatalisadores mais eficientes para uma série de reações de interesse em tecnologia eletroquímica¹. Por isso, este catalisador desperta grande interesse tanto do ponto de vista acadêmico quanto tecnológico.

É um fato bem conhecido que a velocidade de reações eletródicas que envolvem espécies adsorvidas depende da natureza e da estrutura do material do eletrodo. Uma tarefa difícil na área da eletrocatalise é encontrar a

base teórica para o desenvolvimento de novos materiais eletródicos. Relações entre diferentes componentes podem ser formuladas se os fatores responsáveis pelas propriedades eletrocatalíticas forem identificados. Sabe-se que, geralmente, fatores geométricos e eletrônicos governam a atividade dos eletrocatalisadores. Os fatores geométricos ou morfológicos afetam diretamente as energias de adsorção e conseqüentemente a velocidade das reações eletrocatalíticas. O desenvolvimento e a caracterização de novos materiais eletródicos tem atualmente um lugar de destaque na pesquisa científica.

A busca por novos materiais eletródicos visa principalmente aumentar a eficiência de inúmeros processos eletroquímicos de interesse prático, com o intuito de obter maiores eficiências em reações, particularmente aquelas relacionadas aos processos de geração de energia limpa. Estas pesquisas envolvem, por exemplo, a busca por materiais eletrocatalíticos para reações oxidação de hidrogênio e CO que são duas reações eletrocatalíticas importantes com interesse prático em células a combustíveis.

1.1. Células a Combustível

Células a combustível são células galvânicas que convertem energia química de um combustível (por exemplo, hidrogênio) e de um oxidante (por exemplo, oxigênio) diretamente em energia elétrica². Na célula, o combustível é continuamente oxidado em um dos eletrodos, o anodo (equação 1), enquanto o

oxigênio é reduzido no outro eletrodo, o catodo (equação 2). A reação se completa com a circulação dos elétrons no circuito externo, que realizam o trabalho elétrico e os prótons através do eletrólito (ácido):

Para a reação global dada pela equação (3) a 25 °C, no equilíbrio, $\Delta G^0 = -237$ kJ/mol. Portanto, o potencial termodinâmico de equilíbrio da célula a combustível (para reagentes e produtos em seus estados-padrões) é:

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{nF} = 1,23 \text{ V}$$

A voltagem da célula a combustível corresponde a diferença de potencial dos eletrodos (catodo e anodo). Essa voltagem, em condições de circuito aberto, é igual ao valor do potencial termodinâmico de equilíbrio. Quando circula uma corrente, o sistema realiza trabalho elétrico e a voltagem da célula a combustível desvia-se do potencial de equilíbrio. Esse desvio em relação ao valor de equilíbrio é denominado sobrepotencial.

Uma das causas do aparecimento do sobrepotencial é a velocidade finita das reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos; em outras palavras, as reações eletroquímicas levam certo tempo para ocorrer, não são instantâneas. Em meio ácido, a contribuição ao sobrepotencial associada à cinética das reações é mais importante no catodo, devido à cinética muito lenta da reação de redução de oxigênio. Em correntes altas, perdas ôhmicas, devido à resistência interna do sistema (principalmente devido a resistência do eletrólito, dos eletrodos e dos contatos elétricos) contribuem no desvio com um fator de 0,1 a 0,3 V. Além da contribuição ôhmica, a soma dos outros sobrepotenciais de ativação e transporte de massa, em uma dada densidade de corrente, representa a perda total de potencial em relação ao potencial termodinâmico e esse desvio em relação ao valor ideal aumenta com o aumento da corrente.

Existem vários tipos de células a combustível, que são classificadas em função do eletrólito utilizado e que se prestam a diferentes tipos de aplicações:

Células Alcalinas (AFC): operam em temperaturas desde ambiente até cerca de 120 °C, sendo adequadas para aplicações onde se dispõem de hidrogênio puro ou purificado e onde se requer alta densidade de potência, como em veículos elétricos.

Eletrólito polimérico de troca protônica (PEMFC): as características são similares às da célula alcalina, com a vantagem de não

exigirem combustível puro e com a desvantagem de serem menos eficientes e de exigirem metais nobres nos eletrodos.

Ácido fosfórico (PAFC): operam em temperaturas da ordem de 200 °C e são mais adequadas para aplicações estacionárias em centros integrados (200 kW).

Carbonato fundido (MCFC): operam em temperaturas da ordem de 600 °C, sendo mais adequadas para a aplicações estacionárias em larga escala (MW).

Óxidos sólidos (SOFC): operam em temperaturas da ordem de 1000 °C e também destinam-se à aplicações estacionárias em larga escala.

Dentre os diferentes tipos de células a combustível, as células de eletrólito polimérico (“Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell”, PEMFC) são as mais promissoras para utilização em veículos elétricos^{3,4,5} e em sistemas portáteis, podendo ser alimentadas com hidrogênio ou diretamente com álcoois de baixa massa molar⁶.

Este sistema já é bastante conhecido, mas somente com a introdução da membrana de Nafion[®], que é bastante resistente quimicamente, obteve-se sucesso em relação ao desempenho a longo prazo³. As desvantagens deste tipo de sistema estão relacionadas ao custo da membrana e menor tolerância ao CO. Dentre as vantagens estão à ausência de líquidos e partes móveis no interior, densidades de potência elevadas, temperaturas de operação

baixas e vida útil de milhares de horas. A PEMFC alimentada com hidrogênio fornece elevadas densidades de corrente. Entretanto, o hidrogênio obtido por processos de reforma de compostos orgânicos: gás natural, metano, propano, metanol, etanol, e outros, contêm um residual significativo de CO (5000 ppm, 0,5%)^{7,8,9}.

Os eletrodos utilizados nas células são compostos por platina, pois, em temperaturas baixas (<200 °C), este é o melhor catalisador para a oxidação de hidrogênio, sendo observadas altas constantes de velocidade (expressas como valor densidade de corrente de troca, de 3,16 mA cm⁻² em pH = 0,5⁶ e, portanto, sobrepotenciais baixos. Conforme acima mencionado, na célula a combustível, a reação que limita a eficiência é a redução de oxigênio, cuja velocidade é 10⁴ a 10⁵ vezes menor que a de oxidação de hidrogênio, o que incentiva pesquisas também sobre esta reação, na procura de melhorar a eficiência da célula.

1.2. Catalisadores baseados em óxidos

Os processos eletroquímicos envolvidos nas células a combustível que trabalham a baixas temperaturas exigem a utilização de catalisadores baseados em metais nobres, aumentando o custo operacional. A preparação de novos catalisadores dispersos em materiais condutores, como os óxidos, com

alta área superficial, propiciam um aumento na interface catalisador-eletrólito, o que possibilita a diminuição da carga de platina nas células a combustíveis. Um bom suporte deve fornecer uma estrutura que permita a condução eletrônica e aumente a dispersão da fase ativa. A eletrocatálise, apesar de ser um fenômeno de superfície, é influenciada pelas propriedades de *bulk* dos materiais, além disso, a morfologia é geralmente determinada pelas várias etapas de preparação do catalisador, onde as reações entre as espécies ativas e o suporte ocorrem

A preparação de catalisadores com alta área superficial implica na dispersão de nanopartículas cataliticamente ativas em um suporte condutor assegurando um bom grau de dispersão e uma boa condutividade elétrica. Nas últimas décadas, melhoras significativas tem sido obtidas no desenvolvimento de materiais eletródicos anódicos ativos para o uso em células a combustíveis. Tanto a natureza química dos componentes como o método de preparo do catalisador são fatores indispensáveis no desenvolvimento de catalisadores mais ativos. Os catalisadores utilizados em células a combustíveis são normalmente preparados na forma de nanopartículas dispersas em carbono de alta área superficial.

Dentre vários métodos utilizados para depositar essas partículas catalisadoras sobre esse substrato, incluí-se a redução de sais inorgânicos contendo metais de interesse com ácido fórmico¹⁰. Outro método na preparação de catalisadores binários¹¹ é o que utiliza NaBH_4 como agente redutor. Este método consiste na preparação de uma suspensão do pó de carbono em água

na qual são agregadas as quantidades desejadas dos precursores metálicos desejados e, em seguida, reduzidos com uma solução de NaBH_4 0,04 mol L^{-1} .

Já quando se utiliza materiais a base de óxidos com características apropriadas, deve-se levar em consideração o método de preparação utilizado, pois muitas vezes pode-se direcionar as propriedades e características dos eletrodos formados. Na literatura, encontram-se vários métodos de preparação de substratos de óxidos, entre os quais podem ser citados:

- *Decomposição térmica de sais metálicos*^{12,13,14}: os sais inorgânicos dos correspondentes metais utilizados como precursores são solubilizados nos solventes apropriados, ancorados em um substrato adequado e decompostos termicamente numa faixa de temperatura entre 400 e 700 °C.
- Métodos dos Precursores Poliméricos:

Aqui, dois procedimentos clássicos são apresentados:

Método Pechini¹⁵: consiste na formação de quelatos entre cátions metálicos (dissolvidos em solução aquosa), com ácidos carboxílicos (ácido cítrico) e posterior polimerização através de uma reação de poliesterificação com poliálcoois, seguida da decomposição térmica.

Método de Sol-Gel⁶⁻¹⁸: Os óxidos são preparados a partir de xerógeis contendo metais na forma de alcóxidos ou acetilacetonatos metálicos, água para promover a hidrólise e álcool como solvente, seguido de decomposição térmica.

A estequiometria do óxido é altamente dependente da metodologia utilizada para a preparação do eletrodo, da natureza do solvente e do precursor, o que influi diretamente nas propriedades do óxido resultante¹⁶.

Dos métodos discutidos acima, foi escolhido para a preparação dos eletrodos de trabalho, a **metodologia de sol-gel**, devido à estabilidade dos precursores e a facilidade em obter estes óxidos. A seguir, este método será melhor detalhado.

Método de sol-gel

O processo de sol-gel deriva de uma metodologia de preparação de vidros e cerâmicas, partindo-se originalmente de precursores moleculares, no qual uma rede de óxido pode ser obtida *via* reações de polimerização inorgânica. Assim, o método consiste basicamente na síntese de uma rede inorgânica a partir de uma reação química a baixas temperaturas (geralmente a temperatura ambiente)¹⁷. Este processo envolve a transição de uma solução em

um sol coloidal ou polimérico (xerogel), que após a densificação transforma-se em um catalisador de óxido.

A utilização do termo sol-gel é devida aos materiais precursores, que são preparados inicialmente em solução coloidal (***sol*** -dispersão de partículas sólidas com dimensões na faixa de 1 nm a 1000 nm **Error! Bookmark not defined.**, cada uma delas contendo cerca de 10^3 átomos a 10^9 átomos). A viscosidade do xerogel é aumentada com a perda da fase líquida e/ou polimerização e condensação das partículas sólidas. Este processo evolui lentamente até a formação de um corpo sólido poroso (***gel***), para depois se converter no produto final.

Existem, basicamente, duas maneiras de se obter o gel úmido:

1 - Desestabilização de um sol-gel mineral puro ou contendo outros íons metálicos adicionados em forma de solução aquosa.

2 - Hidrólise e polimerização de compostos organometálicos, dissolvidos num álcool em presença de água e, eventualmente, outros compostos específicos.

A química desse processo é baseada na (1) ***hidrólise*** e (2) ***condensação*** de precursores moleculares e (3) ***decomposição térmica***. Experimentalmente, estas três reações correspondem às seguintes etapas¹⁶: (1) ***preparação da solução de partida (sol)***; (2) ***gelificação (gel)*** e (3) ***tratamento térmico***.

Os precursores mais versáteis e utilizados neste tipo de síntese são os alcóxidos metálicos, $M(OR)_n$ (R= metil, etil, propil, isopropil, butil, terc-butil, etc). A alta eletronegatividade do grupo alcóxido (OR) faz com que o átomo metálico seja susceptível a ataques nucleofílicos. A etapa de hidrólise de um alcóxido ocorre pela reação deste com a água, gerando um grupo hidróxi M-OH, (M = metal). Esta reação é oriunda de uma adição nucleofílica da molécula de água ao átomo do metal¹⁸. A segunda etapa do processo sol-gel consiste na condensação das espécies M-OH, levando à formação de ligações -M-O-M, que irá resultar, após várias etapas de condensação, em uma rede MO_n .

Os alcóxidos metálicos são muito usados devido à facilidade de purificação e solubilidade em solventes orgânicos e por isso são os mais utilizados para formar uma rede inorgânica pela sua facilidade em reagir com água quando são dissolvidos num solvente hidratado¹⁸.

Estes processos podem ser representados de maneira bastante simplificada pelas seguintes reações:

Em muitos casos, as reações representadas pelas equações 4,5 e 6 ocorrem simultaneamente, mas podem ser controladas pela adição de

complexantes, permitindo obter um sol estável que possa ser usado por um longo tempo. Quando o sol é aplicado sobre um substrato, ocorre uma reação com os grupos OH ou H₂O que estão presentes na superfície do substrato. O sol secará sobre o substrato, equação 4, dando origem a um hidróxido que após o tratamento térmico originará a formação de uma cadeia inorgânica sobre o substrato.

O aspecto morfológico do eletrodo é extremamente dependente de fatores como: concentração da solução precursora, técnica de aplicação sobre o suporte, espessura da camada, temperatura de tratamento térmico, atmosfera e velocidade de variação de temperatura.

O método sol-gel vem despertando grande interesse, tanto do ponto de vista científico como tecnológico, para a obtenção de vidros especiais, cerâmicas avançadas, pós, filmes finos e fibras, devido à alta pureza e homogeneidade, aliadas à possibilidade de novas composições, não obtidas por processos convencionais e a menor temperatura utilizada na preparação do produto final. Possivelmente uma das formas de aplicações mais interessantes do método sol-gel é a obtenção de filmes finos ou espessos sobre substratos vítreos ou metálicos.

De modo geral, a solução de partida é preparada pela dissolução do precursor metálico em água. Contudo, devido à especificidade química de cada precursor, a preparação destas soluções requer modificações adequadas para cada caso, exigindo assim, um conhecimento prévio da química do composto

que se deseja utilizar como precursor. A cinética de hidrólise no processo sol-gel pode ser modificada pela natureza do precursor, pelo tipo de catalisador (ácido, base ou neutro), pela natureza do solvente e pela quantidade de água.

A vantagem do método de sol-gel é a escolha adequada do sol de partida e a seleção otimizada das condições do tratamento térmico, o que possibilita o controle sobre a morfologia e a textura do óxido a ser obtido. Sendo assim, as principais vantagens do método de sol-gel estão relacionadas com: a alta pureza dos materiais de partida; baixa temperatura de preparação; melhor controle estequiométrico do produto e controle das reações, permitindo uma boa definição da morfologia (porosas ou não) no caso de materiais vítreos, na forma e tamanho de grãos dos pós-cerâmicos e na espessura, porosidade e tamanho de grãos, no caso de camadas finas. As principais desvantagens do método são o alto custo dos materiais de partida e tempo prolongado do processo.

1.3. Mecanismo da ROH

O desenvolvimento de um catalisador com alta atividade para a reação de oxidação de H_2 e boa tolerância ao CO está ligado ao entendimento dos mecanismos da reação que tem lugar no eletrodo. A oxidação eletroquímica de hidrogênio (ROH) ocorre à altas velocidades e baixos sobrepotenciais

anódicos em muitos eletrólitos aquosos, mesmo a temperatura ambiente. O processo é acelerado em um eletrocatalisador como a Pt, que exibe altas constantes cinéticas (altas densidades de corrente de troca).

Na Pt policristalina, a ROH envolve a transferência de 2 elétrons por molécula de hidrogênio e pode ocorrer em várias etapas e portanto, através de diferentes mecanismos. Os mais prováveis mecanismos em meio ácido^{17,18,19} são:

- Descarga Direta de Hidrogênio:

- Mecanismo átomo-átomo:

Este mecanismo é uma combinação de duas etapas bem conhecidas, onde uma envolve uma primeira etapa de adsorção (Tafel) seguida da ionização do átomo adsorvido (Volmer)

- Mecanismo átomo-íon:

Envolve uma primeira etapa em que o hidrogênio molecular gera um radical que se adsorve sobre a superfície metálica e um átomo ionizado (Heyrovsky) e uma segunda etapa onde o hidrogênio adsorvido é ionizado (Volmer).

Os mecanismos átomo-átomo e átomo-íon levam em conta espécies intermediárias adsorvidas, devendo-se, portanto, analisar os vários tipos de isotermas de adsorção (a relação entre a quantidade de espécies adsorvidas sobre o eletrodo por unidade de área e a atividade da mesma espécie no seio da solução a uma dada temperatura) das espécies intermediárias formadas durante a reação eletroquímica.

Na isoterma de Langmuir^{17,18,19,20} assume-se que a energia livre de adsorção das espécies intermediárias é independente do grau de recobrimento, o que somente ocorre em uma superfície eletródica completamente homogênea com efeitos desprezíveis de interação lateral e de heterogeneidade. Além disso, a solução e a interface devem estar em equilíbrio.

A isoterma de Temkin leva em consideração a heterogeneidade dos diferentes sítios superficiais que possuem afinidades intrinsecamente diferentes para o adsorbato, levando a uma variação da energia livre padrão de adsorção com o grau de recobrimento. Uma vez que a mudança na energia livre padrão de adsorção é geralmente acompanhada por uma variação proporcional na entalpia padrão de adsorção, para os processos de adsorção surgem os chamados processos ativados e não ativados. Nos processos não ativados, a variação de entalpia de adsorção é independente do grau de recobrimento ao passo que, nos processos ativados, quimisorção dos átomos necessita de uma energia de ativação^{17,18,19,20}.

Dependendo das condições experimentais ou do material do eletrodo, a ROH pode ocorrer através de um dos mecanismos propostos acima. Por outro lado, do ponto de vista cinético e considerando os mecanismos átomo-átomo ou átomo-íon, qualquer uma das etapas que os compõem podem constituir-se na etapa determinante de velocidade.

O coeficiente de transferência de elétrons é o mesmo em ambas as etapas de qualquer um dos mecanismos propostos e possui valor numérico ao redor de 0,5. Escolhendo-se a isoterma de adsorção apropriada para o cálculo dos devidos valores de grau de recobrimento, pode-se calcular a equação cinética teórica para descrever o comportamento da corrente em função do potencial ou sobrepotencial eletródico. Os resultados finais são normalmente apresentados em termos da variação do sobrepotencial com o logaritmo da

corrente, ou seja, o coeficiente de Tafel: $(\partial n / \partial \log i)_{H_2} = b$. Este procedimento está descrito na literatura¹⁷⁻²⁰ e os valores encontrados para b podem ser visto na Tabela 1.

Tabela 1. Coeficientes de Tafel para os vários mecanismos para a reação de oxidação de hidrogênio

Mecanismo	Etapas determinante	b (mV/dec)
Descarga Direta (reversível)	–	30
Descarga Direta (irreversível)	–	60
Tafel / Volmer	Tafel	70
Tafel / Volmer	Volmer	120
Heyrovsky/ Volmer	Heyrovsky	70
Heyrovsky/ Volmer	Volmer ($\theta \rightarrow 0$)	40
Heyrovsky/ Volmer	Volmer ($\theta \rightarrow 1$)	120

1.4. Envenenamento do catalisador de Pt por CO e a reação de oxidação de hidrogênio

A reação de oxidação de CO é muito estudada devido à sua forte adsorção sobre a Pt, que afeta o desempenho das células a combustível de baixa temperatura. No sistema PEMFC, a adsorção de CO leva ao envenenamento do ânodo e como essa espécie só é oxidada em altos potenciais, ocorre um bloqueio dos sítios ativos da Pt para a adsorção de hidrogênio, de modo quase irreversível, levando a uma diminuição da atividade do ânodo. Essa forte

adsorção do CO nos sítios da Pt faz com que a corrente elétrica no anodo seja originada da oxidação do reagente que ocorra apenas nas vacâncias da compacta camada composta por CO. Em células de baixa temperatura, a eficiência pode diminuir 50% com apenas 5 ppm de monóxido de carbono no hidrogênio⁸.

Análises cinéticas têm mostrado que o efeito do envenenamento por CO ocorre pelo mecanismo de ataque aos sítios livres da Pt, envolvendo a adsorção sobre a platina em duas configurações principais: a forma linear, envolvendo um átomo de Pt por molécula de CO, através de uma ligação s e p (p sendo uma ligação de retro-doação) e a forma de ponte, envolvendo dois átomos de Pt por molécula de CO²¹. A forma de adsorção varia conforme o grau de recobrimento da superfície metálica, e do potencial aplicado, sendo que, para um maior grau de recobrimento, e a altos potenciais de eletrodo, é favorecida a forma linear de adsorção²².

O problema da contaminação da Pt por CO constitui uma das áreas de investigação mais ativas em eletrocatalise, onde se estuda e busca o desenvolvimento de catalisadores que sejam mais tolerantes ao CO, aumentando a atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação de H₂. Na mistura H₂/CO, o comportamento do ânodo pode ser explicado pela competição de duas reações (adsorção de H₂ e CO):

Recentemente, carbeto de tungstênio têm sido estudados como catalisadores devido a sua atividade ser considerada similar à dos metais do grupo da Pt^{23,24,25,26}. Como eletrocatalisadores, carbeto de tungstênio são conhecidos como sendo resistentes ou imunes ao envenenamento por CO em todas as concentrações. Eles têm sido utilizados em várias situações²⁷, incluindo aquelas que ocorrem em PEMFC²⁸ e DMFC²⁹. Sabe-se que a atividade eletroquímica do carbeto de tungstênio é altamente sensível à técnica de síntese utilizada³⁰. Efeitos sinérgicos são evidenciados pela adição de carbeto de tungstênio em metais como a Pt, que podem favorecer a redução do uso deste metal nobre.

Nesse contexto, em se tratando de estudos eletrocatalíticos, sabe-se que a presença de um segundo elemento, além da platina, como Ru^{31,32,33}, Mo^{34,35}, W^{28-30,36,37}, Sn³⁸, Fe³⁹ e materiais a base de óxidos^{35,39,40,41}, como WO_x, RuO_x e RhO_x promovem um aumento da atividade catalítica da Pt para a reação de oxidação H₂/CO se comparado à platina pura^{42,43}. Recentemente, óxidos suportados têm atraído considerável atenção por exibirem maior atividade que os catalisadores metálicos puros.

RuO_2 tem sido pesquisado como suporte devido a potencialidade de seu uso no preparo de Pt/RuO_2 . RuO_2 é uma das estruturas mais bem caracterizadas, visto que possui distintas propriedades físicas e químicas incluindo alta condutividade eletrônica⁴⁴, alta estabilidade térmica e alta resistência à corrosão química⁴⁵, fazendo desse óxido um bom suporte. Além do mais, a Pt tem baixa solubilidade em Ru⁴⁶ e, de acordo com a literatura, imiscível em RuO_2 .

A possibilidade para a eliminação do CO adsorvido nesses materiais é explicada pelos pesquisadores, de forma ainda não consensual, em função de dois mecanismos distintos: bifuncional e eletrônico.

1.4.1. Mecanismo bifuncional

No mecanismo bifuncional, propõe-se que a espécie reagente (H_2) e o contaminante (CO) se adsorvem preferencialmente nos átomos de Pt enquanto que o outro metal, menos nobre e mais oxidável, produz espécies oxigenadas ou óxidos hidratados que atuam diretamente na oxidação do contaminante, através da reação tipo Langmuir-Hinshelwood^{47,48}. A vantagem é que a nucleação das espécies oxigenadas no segundo metal ocorre em potenciais eletródicos menos positivos em relação à platina pura, ou seja, o papel do segundo metal baseia-se na relativa facilidade que apresentam de formar óxidos hidratados em sobrepotenciais mais baixos que a platina. Desta forma essas espécies

oxigenadas desempenham o papel de agentes oxidantes, convertendo o CO quimissorvido na Pt à dióxido de carbono, que rapidamente se desorve da superfície do catalisador. Isto leva a uma redução do grau de recobrimento da superfície de Pt, provendo sítios ativos livres para a adsorção e oxidação de hidrogênio. Esse mecanismo pode ser exemplificado pelas reações 14, 15, 16 e 17.

Dentre todos os sistemas catalíticos mencionados, o ânodo PtRu é até hoje o catalisador que tem apresentado o desempenho mais estável, tanto em relação à oxidação de CO, quanto na oxidação hidrogênio. A PEMFC opera à 60-80 °C e a cinética da ROH no Ru em tal temperatura é considerada mais rápida que a temperatura ambiente.

Alguns autores sugerem que a formação de óxidos como o RuO₂ e RuO₃ por oxidação da superfície do Ru, causaria perda da atividade eletrocatalítica do catalisador PtRu, pois essas espécies não são ativas como doadores de oxigênio para a oxidação de CO^{49,50}.

Por outro lado, estudos realizados por ROLINSON *et al*^[51] através de análises termogravimétricas e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) em catalisadores PtRu comerciais, revelaram a presença de quantidades substanciais de óxido de rutênio hidratado ($\text{RuOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Segundo esses autores, essa mistura de fases ($\text{RuOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Pt metálica, óxido de Pt e Ru metálico), levaria a um aumento na atividade eletrocatalítica para a oxidação de metanol em relação às ligas PtRu. Essa proposta baseia-se no fato bem conhecido de que o RuO_2 se protonaria eletroquimicamente, por uma reação rápida e reversível: (reação 18).

O óxido hidrogenado $\text{RuO}_{2-\delta}(\text{OH})\delta$ (que equilibra ao $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), é um condutor iônico e de prótons e sendo assim, pode dissociar água, formando grupos OH na superfície. Estes autores sugerem que o $\text{RuOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ pode agir como doador de espécies contendo oxigênio em um mecanismo semelhante ao mecanismo bifuncional das ligas.

Para o catalisador de Pt/C, o início da reação de oxidação de CO ocorre via a formação de espécies adsorvidas na forma de ponte em uma pequena fração das partículas do catalisador, mas para PtRu/C a reação começa a potenciais mais baixos quando comparados a Pt/C. Em concordância com o

mecanismo bifuncional, é concluído que a corrente elétrica gerada no ânodo seja originada da oxidação do reagente que ocorre apenas nas poucas regiões livres de CO, ou seja, quando moléculas de CO adsorvidas são oxidadas. Estas áreas se formam ao redor dos átomos do outro metal, sendo que o restante da área de Pt permanece coberto pela compacta monocamada de CO adsorvido.

1.4.2. Efeito eletrônico

Outra possibilidade para o aumento da tolerância de CO e consequentemente para a reação de oxidação de hidrogênio (ROH), é chamado mecanismo intrínseco (modelo eletrônico), que é baseado na idéia de que o segundo metal modifica as propriedades da Pt em relação ao metal puro. Segundo Norskov e colaboradores^{52,53,54}, este mecanismo afeta as propriedades de quimissorção do catalisador, para H₂ e CO, reduzindo o grau de recobrimento superficial por CO nos sítios usados para a adsorção e oxidação de H₂, deixando mais sítios disponíveis a ROH^{55,56}. Em outras palavras, ocorre uma modificação na estrutura eletrônica (centro da banda *d*) da Pt modificando a energia de quimissorção de H₂ e CO por um mecanismo de doação/retrodoação de elétrons que enfraquecem a ligação Pt-CO^{22,57} favorecendo a reação de oxidação de hidrogênio⁵⁸.

Trabalhos utilizando espectroscopia de absorção de raios X (XAS)^{59,60,61} mostraram que a adição do segundo metal na Pt pode mudar a ocupação nos níveis eletrônicos da banda 5d, modificando a estrutura eletrônica da Pt, bem como pode levar à alterações tanto no ordenamento atômico (distância da ligação Pt-Pt, número de coordenação etc.) quando comparados à Pt pura nas mesmas condições. Por outro lado, estudos teóricos^{62,63} têm mostrado que no caso das modificações eletrônicas, a estrutura da banda 5d pode sofrer um alargamento na presença de um segundo metal havendo em consequência o abaixamento energético das bandas 5d da Pt e da fração vacância/átomo. Uma vez criadas essas vacâncias, ocorre a formação de espécies oxigenadas mais facilmente (oriundas da ativação de moléculas de H₂O) que são responsáveis pela redução dos valores do sobrepotencial de ativação, ocasionando a oxidação do CO a CO₂ em potenciais inferiores aos da Pt/C.

A magnitude de alteração destes parâmetros é dependente da natureza do metal ligado à platina e pode levar a comportamentos cinéticos distintos em relação à reação de oxidação de hidrogênio sobre Pt, uma vez que a extensão do envenenamento por CO é dependente de parâmetros como: força de adsorção, ordem de reação e recobrimento de superfície.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS E METODOLOGIA DE TRABALHO

Os objetivos principais deste trabalho são:

1. promover a atividade eletrocatalítica da Pt pela sua redução em suporte a base de óxidos tais como: PtWO_x , PtRuO_x , PtRhO_x , e à base de carbeto de tungstênio (PtWC), em diferentes composições para a reação de oxidação de hidrogênio puro e na presença de CO;
2. estudar o comportamento dos suportes de RhO_x/C e WC/C para a reação de H_2/CO
3. estudar as propriedades eletrônicas dos eletrocatalisadores, o que possibilita relacionar suas propriedades eletrônicas e estruturais com a cinética da ROH, possibilitando obter-se informações para o entendimento dos processos de oxidação de hidrogênio na ausência e na presença de CO.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Soluções e reagentes

Os precursores dos metais utilizados neste trabalho foram: ácido hexacloroplatínico (Aldrich), acetilacetonato de rutênio (Aldrich), etóxido de tungstênio (Synth), acetilacetonato de ródio (Aldrich) e hexacarbonil tungstênio (Alfa Aesar).

Os precursores foram dissolvidos em álcool isopropílico (Mallinckrodt) utilizado como solvente e ácido acético (J.T. Baker) utilizado como catalisador, seguido de uma dispersão em ultra-som, para favorecer a dissolução dos precursores, bem como a estabilização dos mesmos.

Todas as soluções foram preparadas com água purificada Milli-Q. Como eletrólito suporte utilizou-se ácido sulfúrico (Merck). As soluções de trabalho foram desoxigenadas pelo borbulhamento de N_2 antes das medidas eletroquímicas e mantidas à temperatura ambiente.

3.2. Preparação dos catalisadores dispersos

Neste trabalho foram preparados catalisadores formados por Pt/WO_x-C, Pt/RuO_x-C, Pt/RhO_x-C, RhO_x-C, Pt/WC-C e WC-C em diferentes proporções atômicas. Para a preparação dos catalisadores foram utilizados os métodos de sol gel^{Error! Bookmark not defined.}, sonoquímico²⁶ e ácido fórmico, conforme descrito abaixo.

3.2.1. Preparação dos suportes de óxidos

Os catalisadores tendo óxidos como suporte foram preparados utilizando o método de sol gel. Os sóis foram preparados pela dissolução dos precursores metálicos: acetilacetonato de tungstênio, acetilacetonato de rutênio, etóxido de tungstênio e acetilacetonato de ródio em álcool isopropílico e ácido acético, na proporção de 3:1 (v:v). À esse sol foi adicionado carbono Vulcan (XC-72R). Em seguida, o sol foi colocado em ultrassom para favorecer a sua estabilização e a completa dissolução dos precursores. O solvente foi vagarosamente evaporado em um agitador magnético, em uma temperatura de aproximadamente 50 °C e o pó resultante foi submetido a um tratamento térmico em atmosfera de argônio a 400 °C por 1 h.

As composições dos materiais preparados pelo método de sol gel foram: $\text{WO}_x\text{-C}$ (5, 10 e 15 % em massa), $\text{RuO}_x\text{-C}$ (15, 30 e 50 % em massa) e $\text{RhO}_x\text{-C}$ (5, 10 e 15 % em massa).

3.2.2. Preparação do suporte WC- C

O procedimento para preparar o WC-C foi o método sonoquímico. Quantidades apropriadas de hexacarbonil tungstênio e de pó de carbono (Vulcan XC-72R) foram dissolvidas em hexadecano e a mistura colocada em ultrasom de alta intensidade (Unique, 0,5 in Ti, 19 kHz, 80 W cm^{-2}) à temperatura controlada de 90° C por 3 horas em atmosfera de argônio. A solução foi filtrada, lavada várias vezes com pentano e tratada termicamente a 100°C. Como a presença do oxigênio poderia afetar a atividade catalítica, o oxigênio foi evitado, tratando o pó obtido com uma mistura de CH_4/H_2 (1:1) em tratamento sucessivos nas seguintes temperaturas e tempos realizados sucessivamente: 300 °C por 1h, 400 °C por 1h e finalmente a 500 °C por 12 h. Foram preparados suportes de WC-C, nas proporções: 10, 30 e 60 % em massa.

3.2.4. Preparação de Pt/WC-C e Pt/ MO_x

A platina foi reduzida nos suportes pelo método de ácido fórmico (MAF). O método consiste **no preparo de** uma suspensão pela mistura do

suporte (previamente preparado) e o ácido fórmico (J.T. Baker, 88%) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ que serve como agente redutor. Sob essa dispersão adicionou-se quantidades apropriadas de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6), esta suspensão foi mantida em banho-maria a 80°C e sob agitação, até que toda a Pt em solução foi reduzida. A mistura foi filtrada e lavada várias vezes com água destilada para a retirada do excesso de ácido fórmico e depois secada em estufa a 100°C por 2 horas.

3.3. Preparação dos eletrodos de camada ultrafina porosa e eletrodo de disco rotatório

Os eletrodos de trabalho foram compostos pelos catalisadores em uma camada ultrafina depositada em um disco de carbono pirolítico com 5,0 mm de diâmetro, ($0,196 \text{ cm}^2$) em um eletrodo de disco rotatório. Para a preparação da camada catalítica, uma suspensão aquosa de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ do catalisador era preparada por dispersão em ultrasom em água pura (Millipore). Uma alíquota de $20 \mu\text{L}$ da suspensão foi pipetada e colocada sobre a superfície do substrato de carbono pirolítico e, em seguida, o solvente foi evaporado em um dessecador. Depois disso, uma alíquota de $20 \mu\text{L}$ de solução 0,05 % em massa de Nafion em metanol foi colocada sobre a camada catalítica, para a fixação do material catalisador, e também seguida por evaporação do solvente

em dessecador. A espessura da camada de Nafion resulta em aproximadamente 0,2 μm e a espessura total da camada catalítica entre 1,0 - 2,0 μm . Logo após a preparação, os eletrodos eram imediatamente imersos no eletrólito de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com nitrogênio. Empregando-se essa metodologia, a camada de catalisador teve uma espessura de aproximadamente 1 μm neste eletrodo, o qual, de acordo com Schmidt et al.⁶⁴, não leva a problemas de ordem difusional dos reagentes, ou seja, não introduz efeitos de transferência de massa. Com a finalidade de se utilizar as propriedades de transporte de massa, intrínsecas à configuração do eletrodo de disco rotatório, o pó de catalisador foi uniformemente distribuído sobre toda a área geométrica do substrato de carbono pirolítico do eletrodo.

3.4. Preparação dos eletrodos de difusão de gás

Os eletrodos de difusão de gás (EDG), aqui utilizados, consistem de um suporte de tecido de grafite sobre o qual é depositada uma camada difusora, e uma camada catalisadora, que efetua a conversão de energia química em elétrica sendo, a última, formada por uma dispersão que contém um polímero condutor protônico⁶⁵. A metodologia de preparação da camada difusora utilizada nos experimentos foi desenvolvida em nosso laboratório⁶⁶, e sendo todos os eletrodos aqui utilizados nos estudos experimentais em células

a combustível preparados pela deposição da camada catalisadora sobre a camada difusora de aproximadamente 5 cm² de área, fornecida pelo laboratório⁶⁶.

3.4.1. Preparação da camada catalisadora

Na preparação da camada catalisadora, foram misturadas as quantidades adequadas dos catalisadores, solução de Nafion[®] e isopropanol, sendo a suspensão resultante mantida em ultrasom por 10 minutos visando à formação de uma mistura homogênea. O solvente desta suspensão foi evaporado por arraste de ar em uma capela, sendo que, ao pó resultante foi adicionado isopropanol até que se obtivesse a textura de uma “tinta”. Esse material foi depositado por pintura em um das faces da camada difusora preparada anteriormente, constituindo o eletrodo de difusão de gás. Posteriormente, a camada foi curada a 80 °C por 1 h para a fixação do Nafion[®]. Neste trabalho, em todos os casos, foi utilizada uma carga de Pt de 0,4 mg/cm² e de Nafion[®] de 1,1 mg/cm².

3.5. Membrana trocadora de prótons e preparação do conjunto membrana e eletrodos

O eletrólito polimérico mais utilizado em células tipo PEMFC é o Nafion[®], comercializado pela DuPont na forma de membranas com espessuras entre 25 e 175 μm . A membrana de Nafion[®] é fabricada a partir de um copolímero de tetrafluoretileno e ácido perfluorosulfônico. Essa membrana apresenta uma grande estabilidade química, térmica e é hidrofílica. As membranas absorvem água e algumas moléculas orgânicas polares mesmo em temperatura ambiente. Seus grupos sulfônicos são essencialmente imóveis e imersos na matriz polimérica⁶⁷. A estrutura da membrana é um isolante eletrônico, mas um bom condutor de prótons, que na célula são transportados no sentido ânodo $\rightarrow$ cátodo, através de grupos sulfônicos ácidos presentes na cadeia do polímero.

O conjunto membrana-eletrodos (MEA) – Eletrodos (MEA, do inglês “Membrane Electrode Assembly”) foi preparado usando-se uma membrana de Nafion[®] 115 e um par de eletrodos que são justapostos, um em cada face da membrana. Esse conjunto é colocado em um suporte com espaçadores (que tem a função de compensar o excesso de volume no centro do conjunto membrana-eletrodo, evitando vazamentos de gás) e o conjunto foi colocado em uma prensa previamente aquecida a 105 °C. Todo o sistema foi mantido na prensa

até que a mesma atingisse a temperatura de 125 °C, sendo em seguida prensado a 5 MPa por 2 minutos.

3.6. Célula unitária

A Figura 1 mostra os componentes da célula a combustível unitária usada neste trabalho. O sistema membrana-eletródo foi colocado entre as placas de grafite, o que permite o contato elétrico e a distribuição uniforme do fluxo dos gases que alimentam a célula. Todo o conjunto foi colocado entre placas terminais de alumínio, sendo através destas que ocorrem a coleta da eletricidade e o controle de aquecimento da célula unitária.

Figura 1. Representação dos componentes básicos de uma célula unitária (MEA)

3.7. Caracterização Física dos catalisadores

3.7.1. Difração de Raios X

O método de difração de raios X é de grande importância na análise microestrutural, pois fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do retículo, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais.

O equipamento de difração de raios X consiste em uma fonte de raios X, que emite a radiação sobre a amostra. Quando um feixe de raios X com uma dada frequência incide sobre um átomo isolado, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão na frequência do feixe incidente. Estes elétrons emitirão raios X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. Quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferências contrutivas e destrutivas

A condição de difração construtiva é que a diferença de caminho, entre as distâncias interatômicas de um plano para o outro da amostra, permita a passagem de um número inteiro de comprimento de onda da radiação incidente. O resultado dessas difrações construtivas pelas estruturas cristalinas gera um difratograma com picos de intensidade, em ângulos de incidência específicos, correspondentes às diferentes estruturas cristalinas presentes na amostra com seus correspondentes índices de Miller (hkl). Com estas

informações, torna-se possível determinar a estrutura cristalina do material obtido, através de comparações com tabela de padrões que relacionam distâncias interatômicas e intensidade dos picos de difração de cada tipo de estrutura cristalina do material desejado.

A determinação do tamanho médio dos cristalitos de catalisador e dos valores do parâmetro da rede cristalina foram feitas pela técnica de difração de Raios X (DRX), utilizando um difratômetro universal URD-6 Carl Zeiss-Jena operando com radiação Cu K_α (λ = 0,15406) gerado a 40 kV e 20 mA. A varredura foi feita a 3 graus min⁻¹ entre valores de 2θ de 10 e 120 graus.

As análises por difração de raios X permitiram analisar as fases dos elementos presentes nas amostras, bem como calcular o tamanho de cristalitos de platina, cálculos feitos utilizando a equação de DEBYE-SCHERRER^{35,68,69}, assumindo que os cristalitos são esféricos, (equação 19). Neste trabalho a estimativa do tamanho de partícula e parâmetro de rede foram feitas tomando por base o plano (220) da Pt, devido a uma menor influência do pico largo do substrato de carbono que existe nesta região de valores de 2θ.

$$t = \frac{K\lambda_{\kappa\alpha 1}}{\beta \cos\theta_B} \quad (19)$$

onde t é o tamanho médio dos cristalitos na direção do plano de difração; $\lambda_{\kappa\alpha 1}$ o comprimento de onda da radiação; θ_B o ângulo da difração e β a largura a meia altura.

3.7.2. Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

O conteúdo de platina e óxidos nos eletrocatalisadores preparados foram comprovados por análises de EDX (Energia Dispersiva de raios X), utilizando um espectrômetro modelo Zeiss-Leica/440 com detector de SiLi. O experimento de EDX consiste em incidir um feixe de elétrons sobre a amostra, removendo-os da camada interna do átomo e fazendo com que o elétron da camada externa salte para ocupar a posição do elétron removido, o que resulta em uma emissão de raios X de energia característica do elemento analisado.

Os raios X são analisados e o número obtido é graficado como uma função de energia do raios X. As posições dos picos dão informações sobre os átomos presentes, e quando o fator de sensibilidade é corrigido, obtêm-se informações quantitativas sobre os átomos presentes na amostra. Nesta técnica o amplo espectro de interesse (0,1 a 20 KV) pode ser adquirido em curto intervalo de tempo (10 a 100 s), o que possibilita a aquisição de dados de maneira rápida.

3.7.3. Espectroscopia de Absorção de Raios X

As medidas de XAS (X-ray absorption spectroscopy) “*in situ*” foram feitas na borda de absorção L_3 da Pt, usando uma célula espectroeletroquímica apropriada⁷⁰. Os eletrodos de trabalho foram formados com o material

catalisador disperso aglutinado com Nafion (ca. 35 mg/cm^2) e álcool isopropílico, contendo aproximadamente 4 mg/cm^2 de Pt. As medidas foram feitas em vários potenciais do eletrodo de trabalho, tendo como referência o ERH (eletrodo reversível de hidrogênio). O contra eletrodo foi uma tela de platina cortado no centro para permitir a passagem do feixe de raios X. Antes de cada experimento, os eletrodos de trabalho eram embebidos em H_2SO_4 0,5 mol/L . Os experimentos de XAS foram feitos na linha de XAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). O sistema de aquisição de dados para o XAS foi composto por três detectores de ionização (incidência I_0 , transmitido I_t e referência I_r). O canal de referência foi empregado primeiramente para a calibração interna da posição das bordas usando uma folha do metal puro. Nitrogênio foi usado nas câmaras I_0 , I_t e I_r ⁷¹.

O programa utilizado para a análise dos dados de XAS foi o pacote WinXas⁷², e analisado de acordo com os procedimentos descritos em detalhes na literatura^{73,74}. O espectro de XANES foi primeiramente corrigido pelo background, ajustando a pré-borda (de -60 até -20 eV abaixo da borda) a uma fórmula linear e a pós-borda a uma função de segundo grau, seguida por extrapolação e subtração das linhas de base geradas no intervalo de energia de interesse. Depois disso, o espectro foi calibrado em relação à posição da borda usando o método da derivada segunda para a determinação do ponto de inflexão na região da borda de absorção para os dados obtidos no canal de referência.

3.8. Caracterização eletroquímica dos catalisadores

3.8.1. Voltametria cíclica e curvas de polarização em eletrodos rotatórios

A voltametria cíclica é uma técnica experimental em que um ciclo de varredura triangular de potencial é imposto ao eletrodo de trabalho e a corrente de resposta é observada. Esta técnica possibilita a caracterização *in situ* da superfície eletródica, o que a torna um instrumento poderoso e indispensável na caracterização de eletrodos de óxidos condutores. Os estudos eletroquímicos utilizando o procedimento de camada ultrafina foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos com capacidade para 100 mL de eletrólito. Foi utilizado um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência e como eletrodo secundário (contra-eletrodo) foi utilizado uma tela de platina. Os potenciais aplicados aos eletrodos durante os experimentos foram controlados por um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30. Nos experimentos de eletrodo de disco rotatório, o eletrodo de trabalho foi submetido a valores de velocidades angulares no intervalo entre 900 e 2500 rpm, utilizando um sistema rotatório da PINE Instruments AFCPR.

O comportamento eletroquímico dos eletrodos foi avaliado a partir de curvas de voltametria cíclica em soluções aquosas de H_2SO_4 0,5 mol L⁻¹ (Merck), em uma faixa de potencial limitada pela redução de hidrogênio e pela evolução de oxigênio, no intervalo de 0,05 a 1,1 V (vs ERH) a uma velocidade de 50 mVs⁻¹. As curvas voltamétricas realizadas entre os limites das reações de

desprendimento de hidrogênio (RDH) e oxigênio (RDO) mostram em princípio, correntes associadas ao carregamento da dupla camada elétrica e aos processos redox dos sítios ativos⁷⁵. Sendo assim, são consideradas como representativas da área ativa total e, por isso, proporcional ao número de sítios eletroquimicamente ativos.

A reação de oxidação de hidrogênio foi avaliada através de curvas de corrente-potencial em estado estacionário em diferentes rotações do eletrodo de trabalho. O eletrólito foi saturado com o reagente H_2 , sob potencial de circuito aberto e a passagem desse gás foi mantida durante todo o tempo do experimento. A velocidade de varredura de potencial foi de 2 mVs^{-1} em um intervalo de potencial de 0 a 0,6 V (vs ERH).

A análise eletroquímica por voltametria cíclica realizada na célula unitária foi feita apenas para o ânodo, sendo que ao cátodo de Pt/C, que atuou como eletrodo de referência (Pt, H_2/H^+ ERH) e contra eletrodo, foi injetado o gás H_2 . Ao ânodo (eletrodo de trabalho) foi injetado nitrogênio constantemente para a desoxigenação do sistema. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos no intervalo de potencial entre 0,05 e 1,1 V vs ERH ^{36,66}.

Para todos os catalisadores contendo Pt, a normalização da corrente foi feita pela carga obtida da integração das curvas de oxidação de CO. Essas curvas voltamétricas foram obtidas entre 0,05 e 1,1 V a 20 mV s^{-1} , sendo o CO pré-adsorvido no potencial de 50 mV (vs ERH)

3.8.2. Curvas de polarização em estado estacionário e espectrometria eletroquímica de massa

As curvas de polarização foram obtidas na célula a combustível unitária, para eletrodos apresentando uma área exposta da ordem de 5 cm^2 ⁷⁶. A célula foi operada com H_2 puro e H_2/CO (100 ppm CO) no ânodo e O_2 puro no cátodo. Os reagentes foram pré-umidificados através da passagem por câmaras de umidificação, sendo a temperatura do H_2 100°C e a do O_2 90°C . A temperatura da célula unitária foi mantida em 85°C e as pressões nos compartimentos anódicos e catódicos foram mantidas em 2,0 e 1,7 atm, respectivamente.

O levantamento das curvas de polarização foi feito com a utilização de uma estação de testes desenvolvida no laboratório⁷⁷. As curvas foram obtidas galvanostaticamente e antes de cada aquisição de dados, o sistema era mantido à 0,7 V com H_2 puro por 2 h e em seguida a 0,8 V com H_2/CO (100 ppm CO) por mais 2 h para que o sistema atingisse o estado estacionário.

Para um bom entendimento dos mecanismos das reações eletroquímicas, faz-se necessário o conhecimento não apenas de variáveis eletroquímicas (corrente faradáica, voltagem, impedância, etc) mas também o conhecimento da natureza e quantidade das espécies químicas geradas na interface eletrodo/ eletrólito^{78,79}. Embora algumas técnicas clássicas, como

voltametria cíclica, permitam especular sobre a natureza das reações e dos produtos formados, estes métodos são indiretos⁸⁰. Com o intuito de superar algumas destas limitações, foi acoplada na saída do ânodo das células alimentadas com H_2/CO um espectrômetro de massa (EMS) tornando possível a coleta dos produtos gasosos das reações eletroquímicas diretamente do sistema. Tal técnica permite a análise do espectro de massa e sua comparação com a curva de polarização no intuito de correlacionar os parâmetros eletroquímicos com a natureza das espécies geradas, em particular o CO_2 e entender os fenômenos que ocorrem na superfície do eletrodo.

Durante o experimento, o tempo de cada passo foi de aproximadamente 5 minutos para a estabilização do sinal do espectrômetro. As razões massa/carga medidas foram: massa de consumo de CO (m/z 28), produção de CO_2 (m/z 44) e produção de CH_4 (m/z 15). As medidas foram efetuadas em um espectrômetro de massas OmniStar (GSD 301 Pfeiffer Vacuum, Prisma QMS 200) com energia de ionização em 70 eV e corrente de emissão de 100 mA. A detecção dos íons foi efetuada por meio de uma multiplicadora de elétrons (voltagem comum = 1000 V) presente no equipamento.

De modo a comparar a resposta obtida via os experimentos de MS on line para os diferentes materiais em estudo, a corrente da razão m/z 44 no experimento foi normalizada. O procedimento de normalização foi efetuado pela subtração da corrente medida (I_{44}^0) durante o experimento do valor de

corrente quando o ânodo está sendo alimentado com H₂ puro (i_{44}^0) e dividindo esta diferença por (i_{44}^0).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização Física dos catalisadores

4.1.1. Energia dispersiva de raios X e difração de raios X

Os resultados das análises de EDX para os catalisadores estão dispostos na Tabela 2. As concentrações dos precursores para preparar os catalisadores foram ajustadas para se obter a relação atômica nominal Pt/MO-C e Pt/WC-C conforme mostradas na Tabela 2. Para os materiais que contém WC a proporção atômica obtida foi igual à nominal, para menores concentrações de carbeto de tungstênio. Já para o material contendo 60 % de WC, a diferença entre a relação atômica e nominal indica que nem todo hexacarbonil de tungstênio reagiu. Para os catalisadores Pt/WO_x-C, Pt/RuO_x-C, Pt/RhO_x-C, as quantidades de platina determinadas foram muito próximas da composição nominal. Estes resultados mostram que os métodos utilizados são eficientes para a preparação de catalisadores suportados.

Tabela 2 - Composição obtidas por EDX para os catalisadores de platina suportados sobre carbono

Catalisadores	Proporção mássica de M/C	Composição (% atômica)		Composição nominal	
		Pt	M	Pt	M
Pt/WC-C	10% WC-C	63	37	60	40
	30% WC-C	39	61	40	60
	60% WC-C	23	77	30	70
Pt/WO-C	5% WO-C	80	20	80	20
	10% WO-C	70	30	70	30
	15% WO-C	61	39	60	40
Pt/RuO-C	15 %RuO-C	60	40	60	40
	30 %RuO-C	23	72	25	75
	50 %RuO-C	18	83	20	80
Pt/RhO-C	5% RhO-C	32	68	30	70
	10% RhO-C	50	50	50	50
	15% RhO-C	58	42	60	40
RhO-C	30 %				
Pt/C	20 %	100	-		

A Figura 2 apresenta os perfils de XRD para os catalisadores, (a) WC-C, (b) Pt/WC-C, (c) Pt/WO_x-C, (d) Pt/RuO₂-C e (e) Pt/RhO_x-C e RhO_x-C. O perfil de difração de raios X da Pt/C foi adicionado para comparação. O pico largo em $2\theta = 25^\circ$ observado em todos os catalisadores é decorrente do plano (002) da estrutura hexagonal do suporte de carbono (Vulcan XC - 72).

FIGURA 2. Difratoograma de raios-X do suporte: (a) WC/C, e de Pt dispersa nos substratos (b) PtWC/C, (c) PtWO₃/C, (d) PtRuO₂/C e (e) PtRhO₂/C. O difratograma de Pt/C comercial foi usado como padrão. As composições estão mostradas na Figura.

Os difratogramas da Figura 2a (WC puro) mostram que o carbeto de tungstênio preparado está na forma de nanocristais o que é evidenciado pela forma não muito aguda dos picos de reflexão. O aumento da razão de W para C leva a um aumento de mistura de fases WC, W_2C e WO_3 , sendo a presença desta mistura mais evidenciada quando o teor de carbeto de tungstênio é de 60 %. Este resultado está em concordância com a literatura, onde é observada a formação da fase W_2C para razões WC/C menores que 30 %. Meng e Shen⁸¹ obtiveram W_2C usando o método IMH (intermittent micro-wave heating) em porcentagem de W menor de 30 %, também notaram a presença de WC apenas quando a quantidade de W é mais elevada. Hara et.al⁸² prepararam carbeto de tungstênio a partir de WO_3 e W_2N e obtiveram diferentes fases cristalinas como α -WC, β - W_2C e β - WC_{1-x} , mostrando que o método de preparação de cristalitos de carbeto de tungstênio influencia na atividade, na distribuição das fases e, conseqüentemente, nas propriedades eletrocatalíticas desse material.

Em todas as Figuras contendo Pt, nota-se que os picos de difração dos catalisadores em aproximadamente 39°, 46°, 68° e 81° são atribuídos aos planos (111), (200), (220) e (311) da platina, respectivamente, os quais representam o perfil típico da platina policristalina de empacotamento cúbico de face centrada (cfc)^{83,84}. Para Pt/WC-C (Figura 2b) observa-se um desvio para menores valores indicando uma inserção de átomos de W dentro da célula unitária da Pt, causando uma contração no parâmetro de rede da Pt e um

aumento do tamanho de cristalitos. Dessa forma, um menor valor de parâmetro de rede frente ao da Pt pura indica um maior grau de liga no sistema Pt/WC.

Usando o pico de difração (220) da estrutura (cfc) da platina, o qual não é influenciado pelo largo pico de difração do suporte de carbono, foi realizado um ajuste gaussiano e estimados os valores do tamanho médio dos cristalitos, utilizando a equação de Scherrer (Equação 19). O parâmetro de rede (a_{cfc}) também foi estimado, através do ângulo referente ao máximo do pico de difração face (220), resultando numa variação deste em função da composição do catalisador, segundo a Lei de Bragg⁸⁵. Esta equação é fundamental pelo fato de que o parâmetro de rede varia linearmente segundo a média ponderada dos metais constituintes do catalisador bimetálico. O parâmetro de rede foi calculado através da equação de bragg⁸⁴ acima:

$$a_{cfc} = \frac{\sqrt{2}\lambda_{K\alpha}}{\text{sen}\theta_{m\acute{a}x}} \quad (20)$$

onde: a é o plano de átomos, λ o comprimento de onda do raios X, d o espaçamento entre planos de átomos e θ o ângulo de difração

Os valores resultantes estão dispostos na Tabela 3. Os resultados obtidos mostraram que para os catalisadores Pt/WO₃-C, Pt/RuO₂-C e Pt/RhO₂-C os valores de tamanho de cristalitos estão em concordância com aqueles

obtidos para nanopartículas de Pt derivadas do processo de sol-gel e tratadas a 400 °C⁸⁶.

Tabela 3 - Tamanho de cristalitos e parâmetro de rede obtidos por DRX para os catalisadores de platina suportados sobre carbono

Catalisadores	Proporção mássica do segundo metal	Tamanho de cristalitos (nm)	Parâmetro de rede (nm)
		Pt	Pt
Pt/WC-C	10% WC-C	7,1	3,914
	30% WC-C	7,5	3,912
	60% WC-C	7,8	3,917
Pt/WO ₃ -C	5% WO ₃ -C	2,5	3,930
	10% WO ₃ -C	2,0	3,937
	15% WO ₃ -C	3,5	3,926
Pt/RuO ₂ -C	15% RuO ₂ -C	3,7	3,921
	30 % RuO ₂ -C	3,5	3,920
	50 % RuO ₂ -C	4,1	3,924
Pt/RhO ₂ -C	5% RhO ₂ -C	3,8	3,922
	10% RhO ₂ -C	2,9	3,921
	15% RhO ₂ -C	2,7	3,920
RhO ₂ -C	30 %		
Pt/C* ETEK	100	2,9	3,920
Pt metal	-		3,920

Nos difratogramas obtidos para os catalisadores preparados pelo método de sol-gel, em diferentes composições (Figuras 2c, 2d e 2e) observa-se em todos os casos, a presença de picos largos, indicando que os materiais também são nanoparticulados, ou seja, apresentam pequenos tamanhos de cristalitos⁸⁷. Observa-se em todos os casos, o não aparecimento dos picos de difração característicos do outro metal além da Pt, mas a presença de uma fase segregada contendo esses elementos não pode ser descartada, pois podem estar presentes em pequena quantidade ou formando uma fase de óxido amorfo. Analisando o parâmetro de rede (Tabela 3) para o catalisador Pt/WO_x-C, percebe-se um desvio para maiores valores de 2θ, causando uma expansão expressiva do parâmetro de rede quando comparados à Pt/C padrão, esse comportamento pode estar indicando uma inserção do metal no retículo da Pt, sugerindo a formação de de liga no catalisador, o que não é observado para os outros catalisadores preparados pelo método de sol-gel, já que não se observa mudanças nos parâmetros de rede dos demais materiais suportados em óxidos.

Para Pt/RuO₂-C e Pt/RhO₂-C, observa-se que não há mudanças nos parâmetros de rede, bem como não se observam mudanças nos valores de 2θ indicando que não há formação de ligas nos materiais. Esse resultado concorda com estudos de DRX e XPS que têm mostrado que camadas de Pt sobre óxidos de RuO₂ preparadas em atmosfera de ar não contém nem fase de ligas PtRu, nem de Ru metálico⁸⁸.

4.1.2. Espectroscopia de Absorção de Raios X

As propriedades eletrônicas da Pt nos catalisadores foram investigadas por XANES (X-ray absorption near edge structure) na borda L_3 da Pt, com o fim específico de verificar o efeito da presença do segundo metal nas propriedades eletrônicas dos átomos de Pt. A absorção na borda L_3 da Pt (11564 eV) inicia-se com a transição eletrônica $2 p_{3/2} - 5d$ e a magnitude do pico de absorção, chamada de linha branca, localizado em torno de 5 eV está diretamente relacionada à ocupação do estado eletrônico 5d. Quanto maior a absorção, menor é a ocupação e vice-versa.

Na Figura 3 estão apresentados os espectros de XANES obtidos para os catalisadores suportados em carbetto de tungstênio. Para todos os catalisadores contendo tungstênio, observa-se um primeiro pico em -16.85 eV que corresponde a borda L_2 do W, mais provavelmente envolvendo espécies WO_x ⁸⁹. O aumento da intensidade de absorção da borda L_2 do W é coerente com o aumento da quantidade de W nas amostras. Levando em consideração o erro experimental, observa-se pelos espectros que a magnitude da linha branca é quase a mesma para Pt e os materiais de PtWC contendo menores quantidades de WC, não sendo possível afirmar sobre a modificação eletrônica causada pela presença de WC. Um indício de que pode ter acontecido alguma modificação eletrônica da Pt nesse material são os resultados de parâmetro de rede, onde se observou uma diminuição desse parâmetro para valores menores em relação a

Pt pura o que levaria a um encurtamento da aresta da célula unitária da estrutura cfc da Pt, ou seja, uma diminuição da distância Pt-Pt, mas a variação de parâmetro de rede é muito pequena para causar algum efeito eletrônico.

Figura 3. Espectro de XANES na borda Pt L₃ para: (a) Pt/WC-C obtido a 50 mV vs. ERH para as três composições. (b) Pt/WC-C (30 % WC-C) obtido em 3 diferentes potenciais de eletrodo em H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹.

Para o material contendo Pt/60 % de WC-C, observa-se uma modificação eletrônica da Pt percebida pela diminuição da linha branca, quando comparada à do catalisador de Pt/C. Isto pode ser atribuído a um pequeno aumento da ocupação da banda 5d da Pt provavelmente devida a uma pequena doação eletrônica do WC à Pt. Este é um efeito importante quando se considera o nível de tolerância ao CO do catalisador, porque conduziria a um aumento da retro-doação do elétron dos átomos da superfície de Pt ao CO promovendo uma alteração na tolerância do CO dos catalisadores. Neste caso, essa alteração leva

a uma diminuição da tolerância ao CO pelo catalisador. Os espectros de XANES da Figura 3(b) indicam ausência de efeito do átomo de hidrogênio adsorvido nas propriedades eletrônicas da Pt.

Nas Figuras 4 e 5 estão apresentados os espectros obtidos para os catalisadores suportados em óxidos: 4(a) e (b) Pt/WO₃-C, 4(c) e (d) Pt/RuO₂-C e 5(a) e (b) Pt/RhO₂-C. Para o catalisador contendo Pt/WO₃-C observa-se que a presença do óxido provoca um ligeiro aumento no pico de absorção de raios X localizado em cerca de 5 eV, para os catalisadores com menor teor do suporte, o que é uma evidência do esvaziamento da banda 5d da Pt⁶². Esse efeito provoca uma diminuição da força de adsorção da Pt-CO, podendo levar a uma melhora da tolerância do catalisador ao CO em relação a Pt pura. O crescimento da absorção notada em 900 mV (Figura 4b) deve-se a formação de óxidos superficiais na superfície da Pt, conforme observado previamente por outros autores⁵⁹ acima

Figura 4. Espectro de XANES na borda Pt L_3 para: (a) Pt/WO₃-C, (c) Pt/RuO₂-C, obtido a 50 mV vs. ERH para as três composições; (b) Pt/WO₃-C (90:10) e (d) Pt/RuO₂-C 15 % obtido em diferentes potenciais de eletrodo em H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹.

Para os catalisadores Pt/RuO₂-C e Pt/RhO₂-C observa-se com uma maior nitidez, que a presença desses óxidos provoca um efeito de retirada de elétrons da Pt com o aumento da fração vacância/átomo⁴⁴⁻⁴⁶, o que pode estar provocando uma redução da densidade de estado da Pt perto do nível de Fermi,

que leva a uma diminuição do centro de energia da banda 5d. Isto está de acordo com estudos feitos de deposição de Pt em superfícies de RuO_2 , onde observou-se mudança da posição da banda da Pt através de forte interação entre a Pt e o RuO_2 , havendo transferência de elétrons ao óxido, que resulta em uma diminuição da densidade eletrônica da platina.

Figura 5. Espectro de XANES na borda Pt L_3 para Pt/RhO₂-C: obtido á 50 mV vs. ERH para as três composições e (b), Pt/RhO₂-C (15 % RhO₂) em diferentes potenciais de eletrodo em H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} .

Nørskov et al.^{90,91}, concluíram que em ligas de Pt com Rh há uma diminuição do centro da banda 5d da Pt. Este fenômeno leva a um decréscimo da reatividade da Pt ou da força de adsorção Pt-CO. Assim, estas modificações eletrônicas na Pt induzidas por esse metal contribuem para o aumento da cinética de eletrooxidação de CO⁹²

Quando se varia o potencial do eletrodo, observa-se que há um aumento da vacância que normalmente é observado quando há formação de óxidos de Pt, os quais retiram elétrons da banda 5d da Pt.

4.2. Caracterização Eletroquímica

4.2.1. Eletrodo de Disco Rotatório

4.2.1.1. Análise das voltametrias cíclicas

Nas Figuras 6 (a), (b), (c) e (d) estão apresentados os voltamogramas cíclicos para os catalisadores WC-C, Pt/WC-C, Pt/WO₃-C e Pt/RuO₂-C, respectivamente.

Na Figura 6(a) observa-se que os voltamogramas para WC-C apresentam um comportamento puramente capacitivo, no qual pequenos ombros indicam a existência de fases redox relativos a algumas espécies de W. Já para Pt-WC-C (10, 30% e 60 % de WC), Figura 6b, os voltamogramas apresentam, na região de potenciais entre 0,05 e 0,35V, os picos típicos correspondentes aos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio sobre eletrodos de Pt⁹³. Uma pequena diferença é notada no potencial perto de 400 mV onde um pico de oxidação é observado. Esta característica pode estar relacionada a processos redox que envolvem transições referentes ao W⁹⁴. Observa-se, também, que o pico de redução do óxido de Pt aparece em potenciais mais positivos quando comparados à Pt/C, sendo que isso pode

ser atribuído a um decréscimo da energia de dessorção da Pt-OH e Pt-O, significando que a força de adsorção das espécies oxigenadas é menor que em Pt/C. Para o catalisador contendo 60 % de WC a região de adsorção/dessorção de hidrogênio não está bem definida e isso pode ser devido ao bloqueio dos sítios de Pt causado pela grande quantidade de carbeto de tungstênio presente e pela menor condutividade da camada ativa.

Para Pt/WO₃-C (Figura 6c) observa-se um comportamento semelhante à Pt/C na região de adsorção/dessorção de hidrogênio, além do que, também aparece o pico em torno de 400 mV, como foi observado para catalisadores contendo WC. Para Pt/RuO₂-C (Figura 6d) o limite superior de potencial das voltametrias cíclicas foi 0,8 V para prevenir a dissolução dos óxidos de Ru. As regiões de formação e decomposição de óxidos, bem como as regiões de dupla camada elétrica, apresentaram basicamente os mesmos perfis para os três catalisadores. Por outro lado, as regiões de adsorção e dessorção de hidrogênio são semelhantes para os catalisadores obtidos pelo método de sol gel, mas são diferentes em comparação ao Pt/C (E-TEK). Fica claro que este material (Pt/RuO₂-C) não apresenta picos de adsorção e dessorção de hidrogênio característicos da Pt, devido à presença do suporte de Ru no material e à conseqüente formação de espécies RuOH em baixos potenciais.

FIGURA 6 -Voltamogramas cíclicos para eletrodos: (a) WC-C, (b) Pt/WC-C, (c) Pt/WO₃-C, (d) Pt/RuO₂-C obtidos no eletrodo de camada ultra fina Eletrólito a uma velocidade de varredura de 50 mV, eletrólito: H₂SO₄ 0,5 M. Composições mostradas na Figura. O perfil voltamétrico da Pt foi colocado para comparação.

As Figuras 7 (a) e (b) mostram os perfis voltamétricos para Pt/RhO₂-C e RhO₂-C, respectivamente. Para Pt/RhO₂-C observa-se um comportamento semelhante ao de outros materiais contendo ródio⁹⁵, mas um pouco diferente do comportamento de materiais contendo Pt. O processo

de adsorção/dessorção de hidrogênio desse material é caracterizado pela presença de um largo pico⁹⁵. Também se observa que os picos de formação de óxidos estão deslocados para potenciais mais negativos em comparação ao perfil voltamétrico da Pt/C, indicando uma alta estabilidade dos óxidos de RhO_x . O comportamento de todas as composições foram semelhantes, sendo assim, na Figura 7a e 7b constam apenas os voltamogramas cíclicos para uma composição.

FIGURA 7 -Voltamogramas cíclicos para eletrodos: (a) Pt/RhO₂-C e (b) RhO₂-C obtidos no eletrodo de camada ultra fina em H₂SO₄ 0,5 M. O perfil voltamétrico da Pt foi colocado para comparação.

4.2.1.2. Curvas corrente-potencial em estado estacionário para a oxidação de H_2

A técnica do eletrodo de disco rotatório pode fornecer informações sobre a cinética da reação eletródica e o mecanismo da reação de oxidação do hidrogênio (ROH) sobre platina e ligas de platina dispersas em carbono de alta área superficial. O eletrodo de disco rotatório funciona basicamente em regime de convecção forçada, o que aumenta o transporte de substâncias eletroativas ao eletrodo, produzindo maiores densidades de corrente e, conseqüentemente, maior sensibilidade e reprodutibilidade dos resultados.

A Figura 8 mostra as curvas de polarização corrente-potencial de estado estacionário para a oxidação de hidrogênio à 2 mVs^{-1} em $\text{RhO}_2\text{-C}$ (Figura 8a) e WC-C (Figura 8b) em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em várias velocidades de rotação. Observam-se atividades similares para os vários catalisadores preparados e, embora as correntes de oxidação obtidas para os catalisadores WC-C e $\text{RhO}_2\text{-C}$ (Figura 8 (a) e (b), respectivamente) sejam menores do que para os catalisadores à base de Pt, uma considerável atividade para a reação de oxidação de hidrogênio é observada em ambos os casos.

Figura 8: Curvas corrente-potencial em estado estacionário para a oxidação de H_2 , a uma velocidade de varredura de $2\ mVs^{-1}$ em várias velocidade angulares em solução ácida saturada com H_2 à $25^\circ C$; $H_2SO_4\ 0,5\ mol.L^{-1}$. Catalisadores mostrados na Figura. Correntes normalizadas pela área geométrica do eletrodo ($0.196\ cm^2$)

A Figura 9 mostra as curvas de polarização corrente-potencial de estado estacionário para a oxidação de hidrogênio à $2\ mVs^{-1}$ em Pt/C (Figura 9a), $Pt-WC/C$, (Figura 9b), $PtWO_3/C$ (Figura 9c), $PtRuO_2$ (Figura 9d) e $PtRhO_2$ (Figura 9e) em $H_2SO_4\ 0,5\ mol\ L^{-1}$ em várias velocidades de rotação.

Em todos os casos, os perfis das curvas são característicos de sistemas reversíveis e podem ser interpretadas da seguinte forma: a região no início da onda, onde a densidade de corrente é muito baixa e a concentração do reagente na superfície do eletrodo não é muito diferente da concentração no seio da solução, não se observando muita diferença nas densidades de correntes em função da velocidade angular. Nesta região, a corrente é determinada somente pela velocidade de transferência de elétrons, ou seja, o

processo é controlado por ativação. Conforme o potencial aplicado aumenta, a densidade de corrente também aumenta, chegando-se a um determinado valor de potencial onde a corrente se estabiliza. Nesta região, a corrente é independente do sobrepotencial e sensível à velocidade de rotação. Esses sobrepotenciais correspondem à transferência de elétrons muito rápida e o transporte de massa é a etapa determinante da velocidade. Nesse caso, espécies eletroativas tão logo alcançam a superfície do eletrodo sofrem transferência de elétrons. Sendo assim, o fator limitante passa a ser o transporte de massa, governado pela velocidade angular do eletrodo.

A densidade total de corrente para a eletrooxidação de H_2 em eletrodos de disco rotatório é relacionada à densidade de corrente cinética e à densidade de corrente limite difusional da fronteira hidrodinâmica, combinada com a difusão do reagente no filme de Nafion[®]. Como no método do eletrodo de camada ultrafina aqui utilizado o filme apresenta espessura de aproximadamente 0,5 μm , a camada de Nafion[®] não influencia a densidade total de corrente na eletrooxidação de H_2 , sendo esta dependente apenas da corrente cinética e da difusão dos reagentes através da camada hidrodinâmica (camada de Nernst).

Figura 9: Curvas corrente-potencial em estado estacionário para a oxidação de H_2 , uma velocidade de varredura de 2 mVs^{-1} em várias velocidade angulares em solução ácida saturada com H_2 à 25°C ; H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Catalisadores mostrados na Figura. Correntes normalizadas pela área geométrica do eletrodo ($0,196 \text{ cm}^2$).

Nestas circunstâncias a corrente limite difusional pode ser descrita Pela Equação de Levich¹⁹, que tem a forma:

$$i_d = 0.62nFA D^{2/3} \nu^{-1/6} C^* \omega^{1/2} \quad (21)$$

onde A é a área geométrica do eletrodo, D o coeficiente de difusão, C^* a solubilidade do hidrogênio no eletrólito, ν a viscosidade cinemática do eletrólito e ω a velocidade de rotação em rpm. Esta equação estabelece que a densidade de corrente limite difusional é diretamente proporcional à raiz quadrada da velocidade angular de rotação do eletrodo, quando os demais parâmetros permanecem constantes. A partir dos valores de corrente limite difusional para as curvas de polarização mostradas nas Figuras 8 e 9 e da equação 21, foi possível, construir os diagramas de Levich para a reação de oxidação de hidrogênio em estado estacionário apresentados na Figura 10.

Nota-se pelos diagramas de Levich, que para todos os materiais exceto WC que as retas interceptam a origem cartesiana e apresentam um comportamento linear indicando que a densidade de corrente limite difusional depende exclusivamente dos efeitos de transporte convectivo de massa, evidenciando que a etapa de Tafel é rápida o suficiente para não determinar a velocidade do processo, mesmo em altas velocidades de rotação. Pequenas

diferenças nas curvas podem ser devidas a pequenas diferenças na área geométrica da camada ativa.

Para WC-C (Figura 10a), observa-se que para valores nulos de $\omega^{1/2}$, as retas apresentam um valor de corrente limite diferente de zero, indicando que a ROH neste material não obedece o comportamento de Levich. Este fato pode indicar que a etapa determinante de velocidade do processo de oxidação de hidrogênio seja mista entre a difusão e a etapa de Tafel, já que este material não apresenta corrente limite.

Dependendo das condições experimentais ou do material do eletrodo, a ROH pode ocorrer através de um dos mecanismos propostos anteriormente (seção 1.3). Sendo assim, utilizando os resultados de corrente e potencial obtidos nos experimentos de oxidação de H_2 , em estado estacionário, foram construídos diagramas de Tafel corrigidos por transporte de massa assumindo várias possibilidades de mecanismos, iniciando-se pelo mecanismo reversível.

Figura 10: Diagrama de Levich para oxidação de H₂ para os catalisadores em estudo; H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, 25°C

Neste caso, a equação cinética^{17,19,96} que descreve a polarização do eletrodo é escrita como:

$$E = E^0 - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{I_L^a - I}{I_L^a} \right) \quad (23)$$

onde E é o potencial do eletrodo, E° é o potencial de equilíbrio da reação e I_L^a é a corrente anódica limite e $2.303RT/nF$ é o coeficiente angular da curva de Tafel.

Nota-se que caso ocorra este mecanismo, os gráficos de $\left(E \text{ vs } \log \frac{I_L^a - I}{I_L^a} \right)$ devem apresentar-se lineares e independentes das velocidades angulares do eletrodo de trabalho.

Os dados foram também processados, assumindo-se comportamento irreversível^{17,18,96}:

$$E = E^0 + b \cdot \log \left(\frac{I \times I_L^a}{I_L^a - I} \right) - b \log C_R^\infty - \text{constante} \quad (24)$$

onde b é o coeficiente de Tafel cuja expressão é função do mecanismo pelo qual a reação eletroquímica ocorre e C_R^∞ a solubilidade do hidrogênio no eletrólito líquido.

Aqui também a linearidade e independência dos gráficos de $\left(E \text{ vs } \log \frac{I \times I_L}{I_L - I}\right)$ em relação à velocidade angular devem ser verificadas se os dados forem compatíveis em relação a equação 24.

Cada uma das possibilidades mecanísticas acima mencionadas leva a diferentes coeficientes de Tafel, sendo os valores correspondentes apresentados na Tabela 1. Neste trabalho, os dados contidos nesta Tabela serão utilizados como base para formular propostas de mecanismos para a ROH nos diversos materiais estudados.

As Figuras 11 a 16 mostram as curvas de Tafel para a oxidação de H_2 em várias velocidades de rotação, para os catalisadores, Pt/WC-C, Pt/ WO_x -C, Pt/ RuO_2 -C, Pt/ RhO_2 -C, RhO_2 -C e WC-C, assumindo que a reação segue o mecanismo reversível direto ou irreversível^{17,18}. Para a construção dos diagramas de Tafel, corrigidos por transporte de massa, foi utilizado o intervalo de potencial entre 0 e 0,08 V (vs ERH) que é a região referente à ativação cinética e mista da reação de oxidação de hidrogênio.

Figura 11 – Diagrama de Tafel corrigido por transporte de massa para a oxidação de hidrogênio para o catalisador Pt/WC-C: (a) assumindo a cinética reversível e (b) assumindo cinética irreversível. Composições mostradas nas figuras.

Comparando os diagramas de Tafel, observa-se que em quase todos os casos, os resultados seguem a equação 23 (reação reversível), pois mostram-se essencialmente lineares e independentes da velocidade de rotação apenas para este caso. Isto se aplica à Pt/WC-C, Pt/WO₃-C, Pt/RuO₂-C, Pt/RhO₂-C e RhO₂-C nas várias proporções, como também à Pt/C. Markovic et. al.⁹⁷ e De melo⁹⁶ estudaram a reação de oxidação de hidrogênio em Pt em soluções de H₂SO₄ a 303 K e encontraram um coeficiente de Tafel de 28 mVdec⁻¹. Neste trabalho o valor de coeficiente de Tafel obtido para a ROH para Pt/WC-C, Pt/WO₃-C, Pt/RuO₂-C e Pt/RhO₂-C situou-se entre 30 – 40 mV/dec⁻¹, sendo estes valores compatíveis com o mecanismo de descarga direta (reversível)^{17,18,19,20}, ainda que em alguns casos o coeficiente de Tafel ultrapasse um pouco o valor previsto de 30 mV/dec. A possibilidade de que a reação ocorra pelo mecanismo irreversível Heyrovsky/Volmer, tendo Volmer como a etapa determinante de velocidade para o qual $b = 40$ mV/dec é descartada tendo em vista a não linearidade dos gráficos elaborados assumindo esta possibilidade.

Figura 12 - Diagrama de Tafel corrigido por transporte de massa para a oxidação de hidrogênio para o catalisador Pt/WO₃-C: (a) assumindo a cinética reversível e (b) assumindo cinética irreversível. Composições mostradas nas figuras.

Figura 13- Diagrama de Tafel corrigido por transporte de massa para a oxidação de hidrogênio para o catalisador Pt/RuO₂-C: (a) assumindo a cinética reversível e (b) assumindo cinética irreversível. Composições mostradas nas figuras.

Figura 14- Diagrama de Tafel corrigido por transporte de massa para a oxidação de hidrogênio para o catalisador Pt/RhO₂-C: (a) assumindo a cinética reversível e (b) assumindo cinética irreversível. Composições mostradas nas figuras.

Figura 15– Diagrama de Tafel corrigido por transporte de massa para a oxidação de hidrogênio para o catalisador $\text{RhO}_2\text{-C}$: (a) assumindo a cinética reversível e (b) assumindo cinética irreversível. Composições mostradas nas figuras

As curvas de Tafel para WC-C, Figura 16, mostraram-se não lineares para ambas as possibilidades de mecanismos, porém fica clara a independência com a velocidade de rotação apenas para o caso irreversível. Como já observado para os catalisadores com 10 % de WC⁹⁸, em baixos potenciais e para o caso de cinética irreversível, obteve-se um coeficiente angular de 40 mV dec^{-1} e em altos potenciais o valor é de 60 mV dec^{-1} . O valor de 40 mV dec^{-1} é compatível com o mecanismo de Heyrovsky/Volmer^{17,96}, tendo Volmer como velocidade determinante de velocidade da reação com baixo recobrimento de átomos de hidrogênio^{17,18,19,20,96}.

Figura 16 – Diagrama de Tafel corrigido por transporte de massa para a oxidação de hidrogênio para o catalisador WC-C: (a) assumindo a cinética reversível e (b) assumindo cinética irreversível. Composições mostradas nas figuras.

Já em altos potenciais, o valor encontrado (60 mV dec^{-1}) é consistente com o mecanismo de descarga irreversível direta (similar ao caso reversível) para o qual $b = 60 \text{ mV/dec}$ (Tabela 1), não se podendo definir uma etapa controladora de velocidade. Em comparação as outras composições, o catalisador contendo 60 % de WC-C, apresentou coeficientes de Tafel apenas em altos sobrepotenciais de 60 mV dec^{-1} , compatível com o mecanismo de descarga irreversível direta

4.2.2. Curvas de Polarização em Estado Estacionário em Células Unitárias e e MS on-line

Com o objetivo de verificar o desempenho dos catalisadores frente a reação de oxidação de hidrogênio na ausência e na presença de CO em células a combustíveis, foram obtidas curvas de polarização em estado estacionário (potencial vs. densidade de corrente) em células unitárias com anodos formados pelos catalisadores aqui preparados, nas condições mostradas na parte experimental. A Figura 17 mostra os resultados obtidos para Pt/WC-C e Pt/WO₃-C e a Figura 18 mostra os resultados para Pt/RuO₂-C, Pt/RhO₂-C e RhO₂-C. Para efeito de comparação em ambas as Figuras, foi colocada também a resposta típica do catalisador de Pt/C nas mesmas condições.

Para os catalisadores Pt/WC-C (10 e 30 %), Figura 17(a), observa-se uma perda de desempenho da célula unitária na presença de H₂ puro em relação à Pt e uma grande perda de desempenho para o catalisador contendo 60 % WC. Em uma primeira análise, tal comportamento pode ser explicado em termos da formação de diferentes fases de carbeto de tungstênio, sendo que, de acordo com a literatura, a fase W₂C é menos ativa para a oxidação de hidrogênio^{99,100} e por esse método de síntese ocorre uma maior formação desta fase na medida em que se aumenta a quantidade de carbeto. Para o catalisador contendo 60 % de carbeto, de acordo com a análise de difração de raios X, uma maior mistura de fases (WC, W₂C e WO₃) está presente, o que poderia levar à grande perda de desempenho observada.

Figura 17 - Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias alimentados com O_2 no catodo e H_2 e H_2/CO (100 ppm) no ânodo. (a) Pt/WC-C e (b) Pt/WO₃-C. Composições mostradas nas Figuras.

No entanto, deve-se notar que as diferenças de desempenho se refletem mais claramente na região linear da curva de polarização, e isto indica que a causa da perda de atividade deve estar relacionada com a menor

condutividade dos carbetos em relação ao carbono. Desta forma o efeito observado seria relativo ao aumento de queda ôhmica no interior do eletrodo, não sendo, portanto, muito ligado à atividade catalítica dos materiais. O fato de se ter operante o mecanismo de descarga direta reversível favorece esta última proposição, pois nestas condições a reação será rápida em todos os casos.

Analisando as respostas eletroquímicas dos materiais na presença de H_2/CO observa-se um melhor desempenho para os catalisadores contendo 10 e 30 % WC em relação à Pt. De acordo com a literatura, carbeto de tungstênio tem maior resistência ao envenenamento por CO quando comparado a Pt, sendo que um dos fatores que contribuem para isto é a ativa participação do WC na eletrooxidação e remoção do CO adsorvido na superfície da Pt. Isto se dá pela maior atividade de ativação da água e a formação de uma superfície hidroxilada¹⁰¹(M-OH).

Os catalisadores Pt/WO_3-C , Figura 17(b), apresentam melhor desempenho para ROH em relação aos $Pt/WC-C$, tanto na ausência como na presença de CO, sendo que essa melhora pode ser atribuída à presença do ativo estado oxidado WO_3 que consegue oxidar a água à potenciais mais baixos do que o WC, formando espécies ativas de $W-OH_{ads}$ o que contribui para a remoção do CO adsorvido sobre os sítios da Pt em concordância com o mecanismo bifuncional. No entanto a ocorrência de uma reação química de troca gás-água (do inglês Water Gas-Shift Reaction, WGS)^{87,102,103,104} agindo junto com o

mecanismo bifuncional não pode ser descartada. Essa reação de WGS leva a uma diminuição da pressão parcial do CO pela sua oxidação direta com água de acordo com a equação 25:

Analizando as curvas de polarização, Figura 17(b), observa-se que o catalisador contendo 10 % de WO_3 apresentou o melhor desempenho frente à reação de oxidação de hidrogênio contaminado por CO. Esse comportamento pode ser devido ao mecanismo bifuncional observada para esses materiais.

Os catalisadores $\text{Pt/RuO}_2\text{-C}$ e $\text{Pt/RhO}_2\text{-C}$ Figura 18a e b, apresentaram bom desempenho para a ROH, tanto na ausência como na presença de CO, e em concordância com estudos prévios o sistema contendo Ru mostrou-se ser mais tolerante ao CO com um menor sobrepotencial do eletrodo de hidrogênio na presença de CO ($\eta_{\text{H}_2/\text{CO}}$). Os dois materiais apresentam o mesmo comportamento nas curvas, indicando processos cinéticos semelhantes. Devido ao bloqueio dos sítios ativos para a ROH pela adsorção de CO, a atividade do catalisador só será recuperada pela eliminação do CO superficial. Neste sentido, processos que aumentem a taxa de dessorção ou diminuam a energia de adsorção e/ou oxidem o CO em potenciais inferiores aos observados para a Pt pura serão favoráveis ao aumento das vacâncias superficiais para a ROH.

Figura 18 - Curvas de polarização em estado estacionário de células a combustível unitárias alimentados com O₂ no catodo e H₂ e H₂/CO (100 ppm) no ânodo. (a) Pt/RuO₂-C e (b) Pt/RhO₂-C Composições mostradas nas Figuras.

Sendo assim, os resultados das curvas de polarização para Pt/RuO₂-C e Pt/RhO₂-C estão diretamente ligados aos resultados de XANES onde

esses materiais em contato com a Pt favorecem o esvaziamento da banda 5d, o que induz um aumento das vacâncias, e portanto, uma diminuição do grau de recobrimento por CO, devido a diminuição da retro-doação de elétrons da Pt ao CO, diminuindo a força de ligação Pt-CO. Como nos demais casos (Pt/WC-C e Pt/WO₃-C), os eletrodos com Pt/RuO₂-C e Pt/RhO_x-C tem seus máximos de tolerância ao CO para porcentagens intermediárias de RuO_x-C. Possivelmente, nos materiais com maiores teores de óxidos, há um bloqueio da superfície de Pt que afeta a área ativa e, conseqüentemente, a atividade do material.

Nas Figuras 19(a) a 22(a), são mostrados os sobrepotenciais do eletrodo de hidrogênio ($\eta_{H_2/CO}$) causado pela presença de CO com respeito ao hidrogênio puro graficados em função da densidade de corrente produzida na célula unitária, para os diversos materiais estudados. Já nas Figuras 19(b) a 22(b) são mostrados os resultados relativos à produção de CO₂ no anodo da célula unitária alimentada com H₂/CO, monitorada por medidas *on line* de EMS para o sistema a 85 °C, em termos do ganho de corrente no espectrômetro relativo ao CO₂ ($m/z = 44$). O referido ganho de corrente corresponde à diferença entre a corrente medida com H₂/CO (I) e H₂ (I_0) dividida por I_0 . O sobrepotencial ($\eta_{H_2/CO}$) corresponde à diferença entre o potencial da célula com H₂ puro (E_{H_2}) e aquele da célula alimentada com H₂ + 100 ppm CO ($E_{H_2/CO}$), ou seja,

$$\eta_{H_2/CO} = E_{H_2} - E_{H_2/CO}.$$

Figura 19 - (a) Curvas de sobrepotencial e (b) curvas de produção de obtido por EMS para os ânodos estudados. $T = 85$ °C.

O perfil das curvas ($\eta_{H_2/CO}$ vs i) pode ser explicado da seguinte maneira: A região de início da polarização eletródica é caracterizada pela presença de uma “corrente limite”¹⁰⁵ (j_L) e o platô de sobrepotencial é caracterizado pelo aumento da corrente do eletrodo decorrente da oxidação de CO, conforme notado pelas curvas de produção de CO₂. Como já mostrado anteriormente, as reações aceitas para a oxidação do hidrogênio são a etapa de adsorção dissociativa da molécula de H₂ (reação de Tafel) junto com a etapa de oxidação do hidrogênio adsorvido (reação de Volmer). Na presença de CO, os sítios ativos para a adsorção de hidrogênio são limitados às vacâncias do recobrimento por CO, tornando a etapa de Tafel limitante cinética. Lee *et al.* atribuiu este fato ao aparecimento de uma “corrente” limite¹⁰⁷, já que com o aumento da corrente gerada pelo ânodo haverá uma taxa exigida superior ao

que os sítios de hidrogênio podem fornecer. Sendo assim, alterações nesta corrente são decorrentes de alterações do grau de recobrimento superficial por CO, que limita os sítios livres para a ocorrência da adsorção de hidrogênio. Já o platô de sobrepotencial é característico do processo de oxidação do CO adsorvido, sendo ditado pela reação de formação das espécies oxigenadas sobre a superfície catalítica.

Como observado na Figura 19(a), a polarização do eletrodo de hidrogênio na presença de CO para os materiais de Pt/WC-C com 10% e 30 % de WC é menor do que para o eletrodo de Pt/C. Em baixos sobrepotenciais, as maiores correntes observadas resultam de uma maior atividade dos eletrodos de Pt/WC-C frente à ROH em relação a Pt/C, numa situação em que a quantidade de sítios livres de CO é equivalente. A partir de 50 mV, o melhor desempenho dos eletrodos de Pt/WC-C pode ser correlacionado com as taxas de produção de CO₂ (Figura 19(b)), já que para tais catalisadores é notado um aumento no fator de ganho de CO₂ a partir deste valor de potencial. A oxidação de CO previamente adsorvido na Pt aumenta a fração de sítios livres necessários à ROH, e assim, o aumento na tolerância observado para Pt/WC-C com 10% e 30% de WC pode ser explicado por um desbloqueio parcial da superfície de Pt (mecanismo bifuncional).

O desempenho do eletrodo com 60 % de WC é inferior ao dos demais, ainda que a produção de CO₂ inicia-se em sobrepotenciais equivalentes. Neste caso, é provável que haja uma concentração maior de átomos de espécies

de WC do que de Pt, de tal forma que o início da oxidação do CO se dá nos sítios de WC sem contato com a Pt. Portanto, mesmo sendo observado um aumento na conversão de CO à CO_2 em baixos sobrepotenciais (Figura 19 (b)), o fato de a superfície ser mais rica em WC faz com que haja apenas um aumento limitado na tolerância frente ao CO (Figura 19(a)).

Observa-se também que o material com 60% de WC apresenta uma resposta eletroquímica frente a ROH na presença de CO inferior a Pt pura em baixas densidades de corrente, enquanto que em densidades de corrente mais elevadas o perfil estacionário da curva na presença de CO é muito próximo ao observado para Pt/C. A produção de CO_2 inicia-se em potenciais bastante inferiores à Pt/C, mas tal efeito não parece ajudar na tolerância ao CO. Isto deve estar relacionado à cinética de ROH nos sítios de WC que deve ser muito mais lenta do que em Pt/C.

Para os materiais de $\text{Pt}/\text{WO}_3\text{-C}$ (Figura 20) pode-se observar uma correlação entre os sobrepotenciais atingidos na curva de polarização e os potenciais a partir de onde se observa um aumento no ganho de CO_2 medido por EMS. Isto pode ser racionalizado com auxílio do mecanismo bifuncional, reconhecendo-se que a oxidação do CO adsorvido na Pt por espécies oxigenadas formadas no WO_3 leva a um aumento no número de sítios livres de Pt. Assim, em sobrepotenciais mais elevados, devido ao aumento da superfície livre de Pt e à rápida cinética da oxidação de hidrogênio, é possível atingir a taxa de oxidação de hidrogênio requisitada pela alta corrente retirada da célula.

Portanto, quanto menores os sobrepotenciais em que inicia-se a oxidação de CO à CO₂, mais satisfatório será a resposta eletroquímica. Por outro lado, é notável que para o material com 15 % de WO₃ o aumento na tolerância foi apenas superior ao observado para 5%. Tal fato pode estar relacionado com uma maior concentração de espécies inativas de WO₃ presente na superfície.

Figura 20. (a) Curvas de sobrepotencial e (b) curvas de produção de obtido por EMS para os ânodos estudados. $T = 85$ °C. Catalisador: Pt/WO₃-C

Nas Figuras 21 e 22 estão mostrados os resultados das curvas de polarização e ganho de massa de CO₂ para os materiais de Pt/RuO₂-C, Pt/RhO₂-C e RhO₂-C. Os perfis das curvas de polarização dos eletrocatalisadores estão muito próximos aos perfis observados para os demais. No entanto, observa-se na Figura 21 que o material contendo 15 % de óxido de Ru apresenta “corrente” similar a Pt, ainda que a produção de CO inicia-se em potenciais muito

inferiores ao da Pt pura. Este fato está de acordo com os resultados de XANES que demonstram pouco efeito eletrônico nesta composição, sendo que para os demais observa-se o deslocamento desse valor de “corrente” para maior valor de densidade de corrente. Apesar do material contendo 15 % de RuO_2 oxidar CO a CO_2 em menores sobrepotenciais que a Pt/C, isto ainda não é suficiente para eliminar a quantidade requerida de CO da superfície e assim o sobrepotencial se eleva acima dos outros dois materiais contendo RuO_2 .

Figura 21. (a) Curvas de sobrepotencial e (b) curvas de produção de obtido por EMS para os ânodos estudados. $T = 85^\circ\text{C}$. Catalisador: $\text{Pt/RuO}_2\text{-C}$

Para as outras composições de $\text{Pt/RuO}_2\text{-C}$ observa-se que o processo de oxidação de CO inicia-se em sobrepotenciais inferiores aos observados para outros materiais. Tal fato deve estar relacionado com o

aumento das vacâncias pelo menor recobrimento por CO nestes materiais, como foi observado pelos resultados de XANES. Um menor recobrimento por CO irá favorecer a formação de espécies oxigenadas (que competem pelo mesmo sítio ativo que o CO) aumentando a taxa de oxidação de CO pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Esta correlação é diretamente observada nas curvas de produção de CO_2 da Figura 21(b).

A densidade de corrente na qual a polarização anódica se acentua está diretamente relacionada com a cobertura superficial por CO, tal que um maior recobrimento acarretará no surgimento da “corrente limite” em densidades de corrente inferiores

Figura 22. (a) Curvas de sobrepotencial e (b) curvas de produção de obtido por EMS para os ânodos estudados. $T = 85^\circ\text{C}$. Catalisador: Pt/RhO₂-C.

Para Pt/RhO₂-C observa-se que o catalisador contendo 5 % de RhO₂-C apresenta essa corrente inferior à Pt pura, enquanto que para os demais eletrodos a corrente limite é maior. Nesta composição, o início do processo de oxidação do CO se inicia em potenciais mais positivos que as demais composições. Este fato faz com que o eletrodo atinja sobrepotenciais mais elevados que os demais para recuperar a superfície catalítica. Estes dados são consistentes com os resultados de XANES (Figura 5) que mostra maior ocupação da banda 5d da Pt em relação à Pt/C, no caso do material com 5 % de RhO₂-C, enquanto para os demais casos, há um esvaziamento eletrônico. Assim verifica-se a retrodoação de elétrons do Rh para a Pt, como já discutido anteriormente.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

O entendimento dos processos de tolerância ao CO que agem nos eletrocatalisadores é de fundamental importância na busca de eletrocatalisadores mais tolerantes ao CO. Porém ainda existe muita discussão a respeito dos efeitos químicos e eletrônicos que agem efetivamente para aumentar o desempenho dos ânodos frente à ROH na presença de CO.

Neste trabalho foram apresentados os resultados de estudos da eletrocatalise da reação de oxidação de hidrogênio puro realizados em eletrodos rotatório em camada ultrafina porosa e na presença de CO em células a combustível em materiais do sistema Pt/WO_x-C, Pt/RuO₂-C, Pt/RhO₂-C, RhO₂-C, Pt/WC-C e WC-C em diferentes proporções atômicas

As principais conclusões alcançadas na presente investigação podem ser resumidas como:

1. A caracterização do mecanismo da reação de oxidação de hidrogênio por meio de gráficos de Tafel mostrou que para os materiais contendo Pt, o mecanismo é o de descarga direta reversível em que ocorre uma primeira etapa de adsorção dissociativa da molécula de H₂ seguida da etapa de

oxidação do hidrogênio adsorvido. As modificações das propriedades eletrônicas observadas nos espectros de XANES não induziram a nenhuma mudança perceptível na cinética ou no mecanismo reacional.

2. Os materiais formados por Pt/WO_x-C, Pt/RuO₂-C, Pt/RhO₂-C apresentaram uma boa tolerância ao CO e este fato foi explicado em termos do mecanismo bifuncional e do efeito eletrônico. A presença dos óxidos de Ru, Rh e W favorecem a diminuição do grau de recobrimento da Pt por CO, deixando mais sítios disponíveis a ROH; o efeito eletrônico desses óxidos relaciona-se ao esvaziamento da banda 5d da Pt, o que diminui a retro-doação de elétrons da Pt ao CO, diminuindo a força da ligação Pt-CO. Este efeito favorece a formação de espécies oxigenadas aumentando a taxa de oxidação de CO pelo mecanismo Langmuir-Hinshelwood, além de intrinsicamente levar a um menor recobrimento da superfície por CO.
3. Os estudos eletroquímicos dos catalisadores de Pt suportados em óxidos preparados pelo método de sol-gel apresentaram resultados significativos no que se refere aos processos de oxidação e adsorção do CO e aos efeitos da presença destes óxidos, em particular de Ru sobre as propriedades da Pt. Para todos estes óxidos, há uma diminuição do grau de recobrimento por CO, causada pelo efeito eletrônico na banda 5d da

Pt, favorecendo o aumento da taxa de oxidação e diminuindo o grau de recobrimento por deslocamento do equilíbrio de adsorção.

Verifica-se que a melhora no desempenho dos catalisadores para a ROH de CO em relação à Pt/C se deve em todos os casos à ocorrência do mecanismo bifuncional, o que foi evidenciado pela formação de CO_2 nas medidas de EMS, porém, para alguns catalisadores, como Pt/ WO_3 -C, Pt/ RuO_2 -C e Pt/ RhO_2 -C, este mecanismo é combinado com o efeito eletrônico.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ GONZALES, E.R. Eletrocatalise e poluição ambiental **Química Nova**, v. 23, p.262, 2000.
- ² WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARD, M. Tecnologia de Células a Combustível **Química Nova**. v. 23, p. 538, 2000.
- ³ SINGHAL, S.C. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile and military application. **Solid State Ionics**, v., 152, p.405-410, 2002.
- ⁴ KORDESK, K.; SIMADER, G. **Fuel cells and their applications**. Weinheim: VCH, 1996. p. 375
- ⁵ ANTOLIN, E. Recent developments in polymers electrolyte fuel cell electrodes. **J. Appl. Electroch.**, v. 34, n. 6, p. 563-567, 2004.
- ⁶ TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E. R. Célula a Combustível: Uma Alternativa Promissora para a Geração de Eletricidade. **Química Nova**, v.12, n. 3, p. 168, 1989.
- ⁷ LIU, Z.; LING, X.Y.; SU, X.; LEE, J.Y.; GAM, L.M. Preparation and characterization of Pt/C and PtRu/C electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. **J. Power Sources**, v. 149, p. 1-7, 2005.
- ⁸ DHAR, H. P.; CHRISTNER, L.G.; KUSH, L.G. Nature of CO adsorption during H₂ oxidation in relation to modeling for CO poisoning of fuel cell anode. **J. Electrochem. Society**, v.134, n.12, p. 3021-302, 1987.
- ⁹ GANG, X.; QINGFENG, L.; AAGE, H.; DJERRUM, N. Hydrogen oxidation on gas diffusion electrodes for phosphoric acid fuel cells in the presence of carbon monoxide and oxygen. **J. Electrochem. Soc.**, v.142, n.9, p.2890, 1995.
- ¹⁰ GONZALEZ, E.R.; TICIANELLI, E.A.; PINHEIRO, A.L.N.; PEREZ, J. **Processo de obtenção de catalisador de platina dispersa ancorada em substrato através da redução por ácido**. Br n.PI 9.702.816-9, 02 set. 1997.

-
- ¹¹ CASTRO LUNA, A. M.; CAMARA, G. A.; PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Effect of thermal treatment on the performance of CO-tolerant anodes for polymer fuel cells. **Electrochem. Commun.**, v. 2, n. 4, p. 222, 2000.
- ¹² TRASATTI, S. Physical electrochemistry of ceramic oxides. **Electrochim. Acta**, v. 36, p. 225, 1991.
- ¹³ TRASATTI, S. Electrodes of conductive metallic oxides. **Elsevier Scientific, Part A**. p.366, 1981.
- ¹⁴ TRASATTI, S. Electrodes of conductive metallic oxides. **Elsevier Scientific, Part B**. n.702, 1981.
- ¹⁵ FORTI, J.C.; OLIVI, P.; A.R. de ANDRADE. Characterisation of DSA®-type coatings with nominal composition $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{(0.7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ prepared via a polymeric precursor. **Electrochim. Acta.**, v.47, p. 913, 2001.
- ¹⁶ SAKKA. S.; YOKO. T. in: RESFELD. R., JORGENSEN. C. K., eds. Chemistry, spectroscopy and sol-gel glasses. Berlin, Springer. Verlag, n.2, p. 89-118, 1992.
- ¹⁷ BREITER, M.W. **Electrochemical Processes in Fuel Cells**. Springer, New York, 1969
- ¹⁸ CONWAY, B.E. **Theory and Principles of Electrode Processes**. The Ronald Press Company, New York, 1965
- ¹⁹ BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. In: **Electrochemical Methods**. John Wiley and Sons, New York, 1980, 283p
- ²⁰ BOCKRIS, J. O'M.; REDDY, N. **Modern electrochemistry**. Plenum, New York, 1970.
- ²¹ BATISTA, E. A.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. Mechanism of stationary bulk CO oxidation on Pt(111) electrodes. **J. Phys. Chem. B.**, v.108, p.14216, 2004.
- ²² IGARASHI, H.; FUJINO, T.; ZHU, Y.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. CO tolerance of Pt alloy electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells and the detoxification mechanism. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.3, p. 306, 2001.

-
- ²³ RANHOTRA, G.S.; HADDIX, G. W.; BELL, A.T.; REIMER, J.A. Catalysis over molybdenum carbides and nitrides : I. Catalyst characterization. **J Catal.**, v.108, p. 24, 1987.
- ²⁴ LEE, J.S.; OYAMA, S.T.; BOUDART, M. Molybdenum carbide catalysts 3. Turnover rates for the hydrogenolysis of *n*-butane **J Catal.**, v.125, p. 157-170,1990.
- ²⁵ LEDOUX, M.J.; PHAM-HUU,C.; GUILLE, J.; DUNLOP, H. Compared activities of platinum and high specific surface area Mo₂C and WC catalysts for reforming reactions : I. Catalyst activation and stabilization: Reaction of *n*-hexane **J. Catal.**, v.134, p.383, 1992.
- ²⁶ HYEON,T.; FANG, M.; SUSLICK, K.S. **J Am Chem Soc.**, v. 118, p. 5493,1996.
- ²⁷ MENG,H.; SHEN, P.K. Novel Pt-free catalyst for oxygen electroreduction **Electrochemistry Communications**. v. 8, p. 588, 2006.
- ²⁸ YANG, X.G.; WANG, C.Y. Nanostructured tungsten carbide catalysts for polymer electrolyte fuel cells **J.Appl Phys Lett.**, v. 86, p. 224104, 2005.
- ²⁹ GANESAN, R.; LEE, J.S. Tungsten Carbide Microspheres as a Noble-Metal-Economic Electrocatalyst for Methanol Oxidation **Angew Chem Int.**, v. 6557-6560, ed. 44, 2005.
- ³⁰ WANG, S.J.; CHEN, C.H.; CHANG, S.C.; UANG, K.M.; JUAN, C.P.; CHENG, H.-C. Growth and characterization of tungsten carbide nanowires by thermal annealing of sputter-deposited WC_x films. **Appl Phys Lett.**, v.85, p.2358-2360, 2004.
- ³¹ PEHNT, M. **Handbook of Fuel Cells: fundamental, technology and applications** . 2003. v. 4,n. 13, p. 1293.
- ³² GASTEIGER, H.A.; MARKOVIC, N.M.; ROSS, N.P. CO electrooxidation on well-characterized PtRu alloys. **J. Phys. Chem.**, v.98, p. 617,1994.
- ³³ GASTEIGER, H.A.; MARKOVIC, N.M.; ROSS, N.P. H₂ and CO electrooxidation on well-characterized Pt, Ru, and PtRu 2. Rotation disk electrode studies of CO/H₂ mixture at 62-degrees-C. **J. Phys. Chem.**, v.99, p. 16757, 1995.

-
- ³⁴ PAPAGEORGOPOULOS, D.C.; KEIJZER, M.; de BRUIJN, F.A. The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC anodes **J. Electrochim. Acta.**, v.48, p.197,2002.
- ³⁵ HOU, Z.; YI, B.; YU, H.; LIN, Z.; ZHANG, H. CO tolerance electrocatalyst of PtRu-H MeO₃/C (Me = W, Mo) made by composite support method. **J. Power. Sources**, v.123, p.116,2003.
- ³⁶ PEREIRA, L.G.S.; FATIMA, R. dos SANTOS.; PEREIRA, M.E.; PAGANIN, V.A.; TICIANELLI, E.A. CO tolerance effects of tungsten-based PEMFC anodes *Electrochimica Acta*. v. 51,n.19, p. 4061-4066, 2006.
- ³⁷ MAILLARD, F.; PEYRELADE, E.; SOLDI-OLIVIER, Y.; CHATENET, M.; CHÂNET, E.; FAURE, R. Is carbon-supported Pt-WO_x composite a CO tolerance material. *Electrochim. Acta.*, v. 52, p. 1958-1967, 2007.
- ³⁸ CRABB, E.M.; MARSHALL, R.; THOMPSETT, D. Carbon monoxide electro-oxidation properties of carbon-supported PtSn catalysts prepared using surface organometallic chemistry. **J. Electrochem Soc.**, v.147, n.12 p. 4440, 2000.
- ³⁹ UCHIDA, H.; OZUKA, H.; WATANABE, M. Electrochemical quartz crystal microbalance analysis of CO-tolerance at Pt-Fe alloy electrodes. **Electrochim. Acta.**, v.47, p. 3629, 2002.
- ⁴⁰ URIBE, F.A.; VALERIO, J.A.; GARZON, F.H.; ZAWODZINSKI, T.A. PEMFC reconfigured anodes for enhancing CO tolerance with air bleed. **Electrochemical and Solid-State Letters**., v.7, n.10, p. A376 – A379, 2004.
- ⁴¹ ADCOCK, P.A.; PACHECO, S.V.; NORMAN, K.M.; URIBE, F.A. Transition metal oxides as reconfigured fuel cell anode catalysts for improved CO tolerance: Polarization data. **J.electrochem. Soc.**, v.152, n.2, A459 – A466, 2005.
- ⁴² MECLODE, E.J.; BIRSS, V.I. Sol gel derived WO_x and WO_x/Pt films for direct methanol fuel cells catalyst applications. **Electrochim. Acta.**, v. 51, p.684-693, 2005

-
- ⁴³ LIAO, M-S.; CABRERA, C.R.; ISHIKAWA, Y. A theoretical study of CO adsorption on Pt, Ru and Pt-M (M=Ru, Sn, Ge) clusters. **Surface Science**, v. 445, p. 267, 2000.
- ⁴⁴ RYDEN, W.D.; LAWSON, A.W.; SARTAIN, C.C. Electrical transport properties of IrO₂ and RuO₂. **Phys. Rev. B.**, v.1, p.1494-1500, 1970.
- ⁴⁵ TRASATTI, S. Electrodes of conductive metallic oxides. **Elsevier Scientific, Part A.** p.366, 1981.
- ⁴⁶ HAMMER, B.; NØRSKOV, J.K. Theoretical surface science and catalysis-calculations and concepts. **Advances in Catalysis.**, v. 45, p. 71-129, 2000.
- ⁴⁷ WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms - Part III: enhancement of the oxidation of carbon monoxide on Platinum by Ruthenium adatoms. **Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.**, v. 60, p. 275, 1975.
- ⁴⁸ WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms - Part II: enhancement of the oxidation of methanol on Platinum by Ruthenium ad-atoms. **J. Electroanal Chem.**, v. 60, p. 267, 1975.
- ⁴⁹ HOSTER, H.; IWASITA, T.; BAUMGARTNER, H.; VIELSTICH, W. Pt-Ru model catalysts for anodic methanol oxidation: Influence of structure and composition on the reactivity. **Phys. Chem. Phys.**, v. 3, p. 337-346, 2001.
- ⁵⁰ HOSTER, H.; IWASITA, T.; BAUMGARTNER, H.; VIELSTICH, W. Current-time behavior of smooth and porous PtRu surfaces for methanol oxidation. **J. Electrochem. Soc.**, v. 148, p. A496, 2001.
- ⁵¹ ROLISON, D. R.; HAGANS, P. L.; SWIDER, K.E.; LONG, J.W. Role of hydrous ruthenium oxide in Pt-Ru direct methanol fuel cell anode electrocatalyst: The importance of mixed electro/proton conductivity. **Langmuir**. v.15, p. 774-779, 1999.
- ⁵² LIU, P.; NØRSKOV, J. K. Kinetics of the anode processes in PEM fuel cells – the promoting effect of Ru in PtRu anodes. **Fuel Cells**, v. 1, n. 3-4, p. 192, 2001.

-
- ⁵³ CHRISTOFFERSEN, E.; LIU, P.; RUBAN, A.; SKRIVER, H. L.; NORSKOV, J. K. Anode materials for low-temperature fuel cells: a density functional theory study. **J. Catal.**, v. 199, p. 123, 2001
- ⁵⁴ LIU, P.; LOGADOTTIR, A.; NORSKOV, J. K. Modeling the electro-oxidation of CO and H₂/CO on Pt, Ru, PtRu and Pt₃Sn. **Electrochim. Acta**, v. 48, p. 3731, 2003
- ⁵⁵ CAMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A.; MUKERJEE, S.; LEE, S.J.; MCBREEN, J. The CO poisoning mechanism of the hydrogen oxidation reaction in proton exchange membrane fuel cells. **J. Electrochem. Soc.**, v. 149, n. 6, p. A748, 2002.
- ⁵⁶ LEE, S. J.; MUKERJEE, S.; TICIANELLI, E. A. MCBREEN, J. Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells. **Electrochim. Acta**, v.44, p. 3283, 1999.
- ⁵⁷ IGARASHI, H.; FUJINO, T.; ZHU, Y.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. CO tolerance of Pt alloy electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells and the detoxification mechanism. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 3, p. 306, 2001.
- ⁵⁸ TONG, Y. Y.; KIM, H. S.; BABU, P. K.; WASZCZUJ, P.; WIECKOWSKI, A.; OLDFIELD, E. An NMR investigation of CO tolerance in a Pt/Ru fuel cell catalyst. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, p. 468, 2002.
- ⁵⁹ MACBREEN, J.; MUKERJEE, S. In situ X-ray absorption studies of a Pt-Ru electrocatalyst **J. Electrochem. Soc.**, v.142, n.10, p. 3399 – 3404, 1995.
- ⁶⁰ MACBREEN, J.; MUKERJEE, S. **Interfacial electrochemistry: theory experimental, and application**. New York: Marcel Dekler, v.1, p. 895 – 914, 1999
- ⁶¹ CAMARA, G.A.; GIZ, M.J.; PAGANIN, V.A.; TICIANELLI, E.A . Correlation of electrochemical and physical properties of PtRu alloy electrocatalysts for PEM fuel cells. **J. Electroanal. Chem.**, v. 537, n.1-2, p. 21-29, 2002.
- ⁶² MUKERJEE, S.; URIAN, R.C. Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalyst for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy. **Electrochim. Acta.**, v.47, p.3219-3231, 2002.

-
- ⁶³ MUKERJEE, S.; MACBREEN, J. An In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy Investigation of the Effect of Sn Additions to Carbon-Supported Pt Electrocatalysts Part I. **Journal Electrochem. Soc.**, v.146, p.600-606, 1999.
- ⁶⁴ 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. **J. Electrochem. Soc.**, v.145, n. 7, p. 2354-2358, 1998.
- ⁶⁵ CAMARA, G.A. **Estudos teóricos e experimentais da reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO em células a combustíveis de membrana de troca protônica.** 2003. 114f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- ⁶⁶ PAGANIN, Valdecir Antonio. **Desenvolvimento e caracterização de eletrodos de difusão de gás para células a combustível contendo Nafion como eletrólito.** 1997. 120f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- ⁶⁷ DUPONT. **Safe handling and use of sulfonic acid membranes.** Fayetteville: Dupont Nafion® Products, 2000. 4p.
- ⁶⁸ KLUG, H.; ALEXANDER, L. **X-ray diffraction procedures.** John Wiley and sons: New York, 1954
- ⁶⁹ NUFFIELD, E. W. **X-ray diffraction methods and sons.** New York, 1986.
- ⁷⁰ MUKERJEE, S.; SRINIVASAN, S.; SORIAGA, M.P.; MACBREEN, J. Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction – An In Situ Xanes and EXAFS investigation. **Journal Electrochem. Soc.**, v.142, p.1409-1422, 1995.
- ⁷¹ TOLENTINO, H.; CEZAR, J.C.; CRUZ, D.Z.; COMPAGNON-CAILLOL, V.; TAMURA, E.; ALVES, M.C.J. Commissioning and first results of the LNLS XAFS beamline. **J. Synchrotron Radiat.**, v. 5, p. 521-523, 1998.
- ⁷² RESSLER, T. WinXas: A New software package not only for the analysis of energy-dispersive XAS data. Part 1. **J. phys. IV.**, v. 7, p. 269-270, 1997.

-
- ⁷³ PANDYA, K.I.; ROFFMAN, R.W.; MCBREEN, J.; GRADY, W.E.O'. In Situ x-ray absorption spectroscopic studies of nickel – oxide electrodes. **J. electrochem. Soc.**, v. 137, p. 383-388, 1990.
- ⁷⁴ ZON, J.B.A.D.VAN.; KONINGSBERGER, D.C.; VAN'T BLIK, H.F.J.; SAYERS, D.E. An EXAFS study of structure of metal-support interface in highly dispersed Rh/Al₂O₃ catalysts. **J. Chem. Phys.**, v. 82, p. 5742-5754, 1985.
- ⁷⁵ ANGELINETTA, C.; TRASATTI, S.; ATANASOSKA, L. J. D.; ATANASOSKI, R. T. Surface properties of RuO₂ + IrO₂ mixed oxide electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, v. 214, p. 535, 1986.
- ⁷⁶ PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Development an electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **J. Appl. Electrochem.**, v. 26, p. 297, 1996.
- ⁷⁷ PAGANIN, V.A.; FREIRE, T.J.P.; TICIANELLU, E.A.; GONZALEZ, E.R. A test station facility for research and development on fuel cell components and materials. **Rev. sci. Instrum.**, v. 68, n. 9, p. 3540-3543, 1997.
- ⁷⁸ BITTINS-CATTANEO, B.; CATTANEO, E.; KÖNIGSHOVEN, P.; VIELSTICH, W. New development in electrochemical mass spectroscopy, **In: Bard, A. J. (Ed). Electroanalytical Chemistry**. New York: Marcel Dekker, 1991. v. 17.
- ⁷⁹ BOGDANOFF, P.; FRIEBE, P.; ALONSO-VANTE, N.; A new inlet system for differential electrochemical mass spectroscopy applied to the photocorrosion of p-InP(111) single crystals **J. Electrochem. Soc.**, v. 145, p. 576-582, 1998.
- ⁸⁰ WASMUS, S.; Wang, J.-T.; SAVINELLI, R. F.; Real-time mass spectrometric investigation of the methanol oxidation in a direct methanol fuel cell. **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, n. 11, p. 3825-3833, 1995.
- ⁸¹ MENG, H.; SHEN, P.K. Tungsten Carbide Nanocrystal Promoted Pt/C Electrocatalysts for Oxygen Reduction. **Journal of Phys. Chem B.**, v.109, p. 22705, 2005.
- ⁸² HARA, Y.; MINAMI, N.; MATSUMOTO, H.; ITAGAKI, H. New synthesis of tungsten carbide particles and the synergistic effect with Pt metal as a hydrogen oxidation catalyst for fuel cell applications. **Appl. Catal. A**, v.332, n.2, p. 289-296, 2007.

-
- ⁸³ ZHOU, W.; ZHOU, Z.; SONG, S.; LI, W.; SUN, G.; TSIAKARAS, P.; XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, p. 273-285, 2003.
- ⁸⁴ RADMILOVIC, V.; GASTEIGER, H. A.; ROSS JR, P. N. Structural and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 154, p. 98-106, 1995.
- ⁸⁵ HARGREAVES, J. S. J. Powder X-ray diffraction and heterogeneous catalysis. **Crystallography Reviews**, v. 11, p. 21-34, 2005.
- ⁸⁶ ANDREAS, H.A.; BIRSS, V.I. Composition, structure, and electrochemical behavior of sol-gel derived nanoparticulate Pt thin films. **J. Electrochem. Soc.**, v.149, p. A1481, 2002.
- ⁸⁷ SANTIAGO, E.I.; CAMARA, G.A.; TICIANELLI, E.A. CO tolerance on PtMo/C electrocatalyst prepared by formic acid methods. **Electrochim. Acta.** v. 48, n.23, p. 3527 – 3534, 2003.
- ⁸⁸ Villullas, H. M.; Mattos-Costa, F. I.; Bulhões, L. O. S. Electrochemical Oxidation of Methanol on Pt Nanoparticles Dispersed on RuO₂. **J. Phys. Chem. B.**, v. 108, p.12898, 2004.
- ⁸⁹ KHYZHUN, O.Y. XPS, XES and XAS studies of the electronic structure of tungsten oxides. **Journal Alloys Compd.**, v. 305, p.1-2, 2000.
- ⁹⁰ GREELEY, J.; NØRSKOV, J. K.; MAVRIKAKIS, M. Electronic structure and catalysis on metal surfaces. **Annu. Rev. Phys. Chem.**, v. 53, p. 319, 2002.
- ⁹¹ HAMMER, B.; MORIKAWA, Y.; NØRSKOV, J. K. CO chemisorption at metal surfaces and overlayers. **Phys. Rev. Lett.**, v. 76, p. 2141-2144, 199.
- ⁹² LIMA, F. H. B.; GONZALEZ, E. R. Ethanol electro-oxidation on carbon supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles. **Electrochim. Acta**, v. 53, p. 2963, 2008.

-
- ⁹³ COMMINELLIS, C. H.; VERCESI, G. P. Characterization of DSA®-type oxygen evolving electrodes: Choice of a coating. **J. Appl. Electrochem.**, v. 21, n.4, p. 335-345, 1991.
- ⁹⁴ MACHIDA, K.; ENYO, M.; ADACHI, G.; SHIOKAWA, J. Methanol oxidation characteristics of rare earth tungsten bronze electrodes doped with platinum. **J. Electrochem. Soc.**, v. 135, n. 8, p. 1955-1961, 1988.
- ⁹⁵ GUPTA, S.S.; DATTA, J. A comparative study on ethanol oxidation behavior at Pt and PtRh electrodeposits. **J. Electroanal. Chem.**, v. 594, p. 65, 2006.
- ⁹⁶ MELLO, R. M. Q.; TICIANELLI, E. A. Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on Platinum and Nafion® covered Platinum electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 42, p. 1031, 1997.
- ⁹⁷ MARKOVIC, N. M.; GRGUR, B. N.; ROSS, P. N. Temperature-Dependent Hydrogen Electrochemistry on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Acid Solutions. **J. Phys. Chem. B.**, v. 101, p. 5405-5413, 1997.
- ⁹⁸ SANTOS, L.G.R.A.; FREITAS, K.S.; TICIANELLI, E.A. Electrocatalysis of oxygen reduction and hydrogen oxidation in platinum dispersed on tungsten carbide in acid medium. **Journal of Solid State Electrochemistry**. v. 1, p. 1541-1548, 2007.
- ⁹⁹ BARNETT, C.J.; BURSTEIN, G.T.; KWCERNAL, A.R.J.; WILLIAMS, K.R. Electrocatalytic activity of some carburised nickel, tungsten and molybdenum compounds. **Electrochim. Acta.**, v. 42, n.15, p.2381,1997.
- ¹⁰⁰ OKAMOTO, H.; KAWAMURA, G.; ISHIKAWA, A.; KUBO, T. Characterization of oxygen in WC catalyst and its role in electrocatalytic activity for methanol oxidation. **J. Electrochem. Soc.** v.134, n. 7, p.1645-1658, 1987.
- ¹⁰¹ ZELLNER, M.B.; CHEN, J.G. Surface science and electrochemical studies of WC and W₂C PVD films as potential electrocatalysts. **Catal. Today.**, v. 99, p. 299-307, 2005.

¹⁰² PEREIRA, L. G. S.; PEREIRA, M. E.; TICIANELLI, E. A. Influência de M/C (M = Mo, Cu, Fe e W) incorporado à camada difusora do eletrodo de difusão de gás frente à reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO. **Quím. Nova**, v. 30, n. 7, p.1644, 2007.

¹⁰³ SANTIAGO, E. I.; PAGANIN, V. A.; DO CARMO, M.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon. **J. Electroanal. Chem.**, v. 575, p. 53, 2005.

¹⁰⁴ LADEBECK, J. R.; WAGNER, J. P. "Catalyst Development for Water-Gas Shift", In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. (Eds.). **Handbook of Fuel Cell Technology**. New York: Wiley-VCH, Vol. 3, p. 190-200, 2003.

¹⁰⁵ LEE, S. J.; MUKERJEE, S.; TICIANELLI, E. A. MCBREEN, J. Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells. **Electrochim. Acta**, v.44, p. 3283, 1999.