

Thairo de Araújo Rocha

Catalisadores a base de platina e nióbio para o ânodo da célula a combustível de membrana trocadora de prótons alimentada com alcoóis de baixa massa molecular

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez

São Carlos

2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Assinatura: Thairo de Araújo Rocha

Data: 12/2011

Dedico este trabalho aos meus pais, Adão Rodrigues e Teresa Cristina e aos meus irmãos, Tecyo Araújo e Thiago Araújo, além de minha namorada Francisca Elenice

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez, pela orientação e ensinamentos.

Aos meus grandes amigos, Francisco Adriano, José Wilson, Orlando Ferreira e Washington Sousa.

Ao meu amigo José Joaquim Linares pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

A Amanda Cristina Garcia e ao Prof. Dr. Fábio Henrique Barros de Lima, que me ensinaram a tratar os dados de XAS.

A todos os professores, técnicos e colegas do grupo de Eletroquímica que contribuíram de forma direta ou indireta para realização deste trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelas medidas de XAS.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado (Processo: 160459/2011-7) e a FAPESP pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho descreve-se o estudo das reações de oxidação eletroquímica de metanol e etanol em catalisadores contendo platina (Pt) e Nióbio (Nb) suportados em carbono de alta área superficial. Os materiais estudados foram PtNb/C, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C, utilizando-se como padrão para comparação o catalisador comercial Pt/C E-TEK 20 %. A caracterização física foi realizada com o auxílio das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS). A partir dos picos de difração foi possível calcular o tamanho médio de cristalito e o parâmetro de rede das amostras estudadas. Os espectros de XAS na região de XANES sugerem que a Pt suportada sobre os óxidos de nióbio tem uma menor tendência a sofrer perda de densidade eletrônica na banda 5d. O comportamento eletroquímico dos catalisadores frente às reações de eletro-oxidação dos alcoóis foi avaliado através de voltametrias de varredura linear, voltametrias cíclicas e cronoamperometrias com o eletrodo de trabalho preparado com uma configuração de camada ultrafina. Os dois catalisadores contendo Pt suportada sobre os óxidos de nióbio apresentaram os melhores desempenhos na oxidação eletroquímica dos alcoóis, no entanto os três materiais estudados deslocaram o pico de oxidação de CO_(ads) para menores valores de potencial em relação à Pt/C E-TEK 20 %. Experimentos de Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho in situ com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizados com o intuito de se identificar os adsorbatos formados durante a eletro-oxidação de etanol. A presença dos óxidos de nióbio não favorece significativamente à conversão de etanol a CO₂, sendo os principais produtos da oxidação o acetaldeído e o ácido acético. Por fim foram realizados testes na célula a combustível unitária seguindo-se a mesma abordagem que nos estudos de camada ultrafina.

ABSTRACT

In this work, the methanol and ethanol electrochemical oxidation reactions are studied on platinum (Pt) and niobium (Nb) catalysts supported on high surface area carbon. The selected materials were PtNb/C, Pt-Nb₂O_{5(amorphous)}/C e Pt-Nb₂O_{5(crystalline)}/C, using as reference for comparison purposes the commercial catalyst 20% Pt-C E-TEK. The catalysts were physically characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray Absorption Spectroscopy (XAS). The average crystal size and lattice parameters of the studied materials were assessed from the diffraction peaks. XAS spectra in the XANES region indicated that the supported platinum on the niobium oxide possesses a lower tendency to lose electronic density from the 5d band. The electrochemical performance of the different catalysts was evaluated by linear sweep voltammetry, cyclic voltammetry and chronoamperometry, using an ultra-thin layer electrode. The two catalysts containing platinum supported on the niobium oxide showed the best performances for the electrochemical oxidation of the alcohols, though the three studied materials displaced the CO_(ads) oxidation peak for lower potential values compared to 20% E-TEK Pt/C. In situ Fourier Transform Infrared Absorption Spectroscopy (FTIR) experiments were carried out in order to identify the formed adsorbates during the ethanol electrooxidation. The presence of the niobium oxides does not significantly favour the conversion of ethanol to CO₂, being the main products of the oxidation acetaldehyde and acetic acid. Finally, fuel cell tests were carried out following the same procedure as in the case of the ultra-thin layer.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema de operação de uma célula a combustível.....	13
Figura 2 – Esquema reacional da oxidação de etanol.....	17
Figura 3 – Difractogramas de raios X para as amostras Nb ₂ O ₅ (amorfo), Nb ₂ O ₅ (cristalino), Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb ₂ O ₅ (amorfo)/C e Pt-Nb ₂ O ₅ (cristalino)/C.....	29
Figura 4 – Espectros de XANES na borda L _{III} da Pt para os eletrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb ₂ O ₅ (amorfo)/C e Pt-Nb ₂ O ₅ (cristalino)/C, a 300 mV vs. ERH, em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C.....	31
Figura 5 – Espectros de XANES na borda L _{III} da Pt para os eletrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb ₂ O ₅ (amorfo)/C e Pt-Nb ₂ O ₅ (cristalino)/C, a 900 mV vs. ERH, em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C.....	32
Figura 6 – Espectros de XANES na borda K do Nb para os eletrocatalisadores, PtNb/C, Pt-Nb ₂ O ₅ (amorfo)/C e Pt-Nb ₂ O ₅ (cristalino)/C, a 300 mV vs. ERH, em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C.....	33
Figura 7 – Espectros de XANES na borda K do Nb para os eletrocatalisadores, PtNb/C, Pt-Nb ₂ O ₅ (amorfo)/C e Pt-Nb ₂ O ₅ (cristalino)/C, a 900 mV vs. ERH, em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C.....	33
Figura 8 – Transformadas de Fourier do sinal EXAFS para os eletrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb ₂ O ₅ (amorfo)/C e Pt-Nb ₂ O ₅ (cristalino)/C, a 300 mV vs. ERH, em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C.....	35
Figura 9 – Voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb ₂ O ₅ (amorfo)/C e Pt-Nb ₂ O ₅ (cristalino)/C, a 50 mV s ⁻¹ , em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C.....	36
Figura 10 – Strippings de CO realizados para os eletrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb ₂ O ₅ (amorfo)/C e Pt-Nb ₂ O ₅ (cristalino)/C, a 20 mV s ⁻¹ , em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C.....	37
Figura 11 – Voltametrias de varredura linear para os eletrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb ₂ O ₅ (amorfo)/C e Pt-Nb ₂ O ₅ (cristalino)/C, a 1 mV s ⁻¹ , em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + CH ₃ OH 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C.....	38
Figura 12 – Voltamogramas cíclicos na presença de metanol para os eletrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb ₂ O ₅ (amorfo)/C e Pt-Nb ₂ O ₅ (cristalino)/C, a 5 mV s ⁻¹ , em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + CH ₃ OH 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C.....	39
Figura 13 – Curvas de cronoamperometria para os eletrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb ₂ O ₅ (amorfo)/C e Pt-Nb ₂ O ₅ (cristalino)/C, a 550 mV vs. ERH, em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + CH ₃ OH 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C.....	40
Figura 14 – Voltametrias de varredura linear para os eletrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb ₂ O ₅ (amorfo)/C e Pt-Nb ₂ O ₅ (cristalino)/C, a 1 mV s ⁻¹ , em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ + CH ₃ CH ₂ OH 0,5 mol L ⁻¹ a 25 °C.....	41

- Figura 15 – Voltamogramas cíclicos na presença de etanol para os electrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C, a 5 mV s⁻¹, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.....42
- Figura 16 – Curvas de cronoamperometria para os electrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C, a 550 mV vs. ERH, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.....42
- Figura 17 – Espectros FTIR in situ para o electrocatalisador, Pt/C E-TEK 20 %, em diferentes potenciais de electrodo, como indicado, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C. Espectro de referência Ro = 50 mV.....44
- Figura 18 – Espectros FTIR in situ para o electrocatalisador, PtNb/C, em diferentes potenciais de electrodo, como indicado, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C. Espectro de referência Ro = 50 mV.....44
- Figura 19 – Espectros FTIR in situ para o electrocatalisador, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C em diferentes potenciais de electrodo, como indicado, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C. Espectro de referência Ro = 50 mV.....45
- Figura 20 – Espectros FTIR in situ para o electrocatalisador, Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C em diferentes potenciais de electrodo, como indicado, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C. Espectro de referência Ro = 50 mV.....45
- Figura 21 – Distribuição de produtos da eletro-oxidação de etanol para o electrocatalisador, Pt/C E-TEK 20 %, a 800 mV vs. ERH, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.....46
- Figura 22 – Distribuição de produtos da eletro-oxidação de etanol para o electrocatalisador, PtNb/C, a 800 mV vs. ERH, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.....46
- Figura 23 – Distribuição de produtos da eletro-oxidação de etanol para o electrocatalisador, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C, a 800 mV vs. ERH, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.....47
- Figura 24 – Distribuição de produtos da eletro-oxidação de etanol para o electrocatalisador, Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C, a 800 mV vs. ERH, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.....47
- Figura 25 – Curvas de polarização e Curvas de densidade de potência a 70 °C. Ânodo com os electrocatalisadores Pt/C E-TEK 20 %, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C e cátodo com Pt/C E-TEK 20 %. Carga de Pt 0,5 mg cm⁻², com a célula alimentada com CH₃OH 0,5 mol L⁻¹ no ânodo com fluxo de 2 mL min⁻¹ e 1 atm de O₂ no cátodo com fluxo de 150 mL min⁻¹.....48
- Figura 26 – Curvas de polarização e Curvas de densidade de potência a 90 °C. Ânodo com os electrocatalisadores Pt/C E-TEK 20 %, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C e cátodo com Pt/C E-TEK 20 %. Carga de Pt 0,5 mg cm⁻², com a célula alimentada com CH₃OH 0,5 mol L⁻¹ no ânodo com fluxo de 2 mL min⁻¹ e 3 atm de O₂ no cátodo com fluxo de 150 mL min⁻¹.....49

Figura 27 – Curvas de polarização e Curvas de densidade de potência a 70 °C. Ânodo com os electrocatalisadores Pt/C E-TEK 20 %, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C e cátodo com Pt/C E-TEK 20 %. Carga de Pt 0,5 mg cm⁻², com a célula alimentada com CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ no ânodo com fluxo de 2 mL min⁻¹ e 1 atm de O₂ no cátodo com fluxo de 150 mL min⁻¹49

Figura 28 – Curvas de polarização e Curvas de densidade de potência a 90 °C. Ânodo com os electrocatalisadores Pt/C E-TEK 20 %, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C e cátodo com Pt/C E-TEK 20 %. Carga de Pt 0,5 mg cm⁻², com a célula alimentada com CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ no ânodo com fluxo de 2 mL min⁻¹ e 3 atm de O₂ no cátodo com fluxo de 150 mL min⁻¹50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos diferentes tipos de células a combustível.....	14
Tabela 2 – Valores das composições atômicas Pt:Nb obtidas por EDX e dos parâmetros de rede e tamanho do cristalito obtidos por DRX.....	30
Tabela 3 – Vacância da banda 5d da Platina determinada pelo método de Shukla, a 300 e 900 mV vs. ERH.....	32

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Células a combustível	13
1.2 Eletro-oxidação de metanol.....	15
1.3 Eletro-oxidação de etanol	16
1.4 Eletrocatalisadores a base de Platina e Nióbio.....	18
2 OBJETIVOS	20
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	21
3.1 Síntese dos eletrocatalisadores.....	21
3.1.1 Catalisador PtNb/C	21
3.1.2 Catalisadores Pt-Nb ₂ O ₅ /C	21
3.2 Caracterização física.....	22
3.2.1 Difração de Raios X (DRX).....	22
3.2.2 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	22
3.2.3 Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS)	23
3.3 Caracterização eletroquímica	23
3.3.1 Célula eletroquímica convencional.....	23
3.3.1.1 Voltametria cíclica em meio ácido	24
3.3.1.2 Oxidação de CO adsorvido (Stripping de CO)	25
3.3.1.3 Voltametria de varredura linear	25
3.3.1.4 Voltametria cíclica na presença dos alcoóis	25
3.3.1.5 Cronoamperometria	25
3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho in situ com Transformada de Fourier (FTIR)	26
3.3.3 Célula a combustível unitária	26
3.3.3.1 Preparação dos eletrodos de difusão de gás.....	26
3.3.3.2 Preparação da camada catalisadora.....	27
3.3.3.3 Preparação do conjunto membrana e eletrodos	27
3.3.3.4 Preparação da célula a combustível unitária.....	28

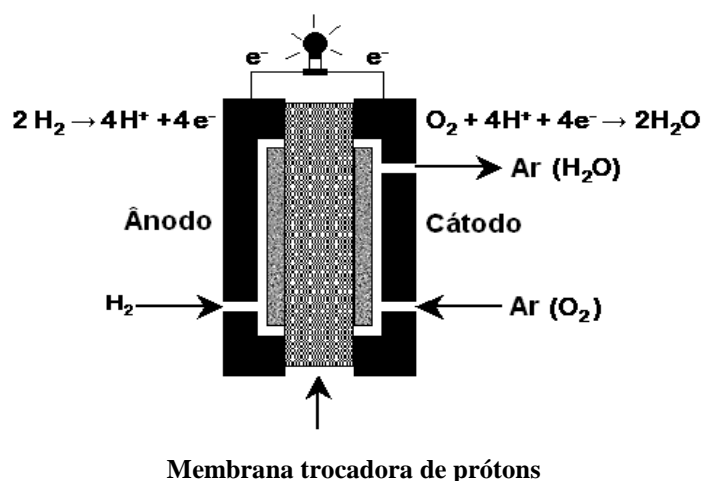
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 Caracterização física.....	29
4.1.1 Difração de Raios X (DRX) e Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	29
4.1.2 Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS)	30
4.1.2.1 Região de XANES	30
4.1.2.2 Região de EXAFS.....	34
4.2 Caracterização eletroquímica	35
4.2.1 Voltametria cíclica em meio ácido	35
4.2.2 Oxidação de CO adsorvido (Stripping de CO)	36
4.2.3 Eletro-oxidação de metanol	38
4.2.4 Eletro-oxidação de etanol	40
4.2.5 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho in situ com Transformada de Fourier (FTIR)	43
4.2.6 Célula a combustível unitária	48
5 CONCLUSÕES.....	51
REFERÊNCIAS	52

1 INTRODUÇÃO

1.1 Células a combustível

Nas últimas décadas, a crescente demanda de energia e o alto índice de poluição provocado pelo uso de combustíveis fósseis, principalmente em veículos automotores chama a atenção da comunidade científica para a busca de novas fontes de energia, dentre as quais, as células a combustível merecem destaque pela sua eficiência na conversão de energia química em energia elétrica, de forma limpa e silenciosa.¹ É apresentado na Figura 1 um esquema que representa os princípios de operação de uma célula a combustível.²

Figura 1 – Esquema de operação de uma célula a combustível



Fonte: TICIANELLI, E. A. et al. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. *Química Nova*, v. 28, n. 4, p. 664, 2005.

A classificação das células a combustível é feita, de forma geral, em função do eletrólito que utilizam, que também determinam a temperatura de operação. A Tabela 1 resume as características dos diferentes tipos de células a combustível.³

Tabela 1 – Características dos diferentes tipos de células a combustível.

Tipo de célula	Eletrólito	Temperatura de operação/°C
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₄ (90 – 100%)	160 – 220
Alcalina (AFC)	KOH (30 – 50%)	< 100
Eletrólito polimérico (PEFC)	Membrana de Nafion®	60 - 120
Metanol direto (DMFC)	Membrana de Nafion®	60 - 120
Óxido sólido (SOFC)	ZrO ₂	800 - 1000
Carbonato fundido (MCFC)	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃	600 - 800

Fonte: VILLULLAS, H. M. et al. Células a combustível: Energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, n. 15, p. 32, 2002.

Dentre os vários tipos de células a combustível que estão sendo atualmente pesquisadas, a célula com membrana trocadora de prótons (PEMFC) é a mais indicada para pequenas plantas estacionárias e veículos automotores, devido à elevada densidade de potência e por operar a baixas temperaturas.⁴ A PEMFC utiliza como eletrólito uma membrana polimérica transportadora de prótons (geralmente Nafion®, Du Pont) e eletrodos de difusão de gás (EDG), constituídos por uma camada catalítica formada por platina (Pt), ou platina ligada a outros metais menos nobres, suportados em carbono, além de uma camada difusora constituída por uma mistura de politetrafluoretileno e carbono finamente dividido.⁴

Uma célula que oxida hidrogênio e reduz oxigênio do ar produz apenas eletricidade, água e calor (co-geração) como produtos da reação. A circulação de elétrons, no circuito externo da pilha assim formada produz trabalho elétrico útil. Ambas as reações, anódica e catódica, são heterogêneas e ocorrem na interface eletrodo/eletrólito, sendo catalisadas na superfície dos eletrodos, utilizando-se platina como catalisador.⁵

No entanto, o uso de hidrogênio como combustível apresenta alguns inconvenientes operacionais e de infra-estrutura o que dificulta o seu uso. Assim, nos últimos anos, as células a combustível que utilizam alcoóis diretamente como combustíveis vem despertando bastante interesse, pois, apresentam vantagens, como facilidade de estocagem do combustível e a eliminação da necessidade de reforma de hidrocarbonetos.⁶

1.2 Eletro-oxidação de metanol

Devido aos baixos valores de corrente resultantes da eletro-oxidação de metanol na maioria dos eletrodos, e uma menor atividade se comparado ao hidrogênio, faz-se necessária a utilização de catalisadores eficientes para se atingir velocidades de reação atrativas do ponto de vista prático. Um dos maiores problemas é que a eletro-oxidação do metanol produz CO como intermediário, e este causa o envenenamento do catalisador.⁷

A seguir estão apresentadas as possíveis etapas aceitas para a eletro-oxidação de metanol sobre platina.



Observa-se que, as reações (1)-(4) são processos de eletrosorção com deshidrogenação, enquanto as reações seguintes envolvem transferência de oxigênio ou a oxidação de intermediários ligados a superfície.⁸

Em virtude do envenenamento, a Pt isolada não é suficientemente ativa para ser usada com eficiência na eletro-oxidação do metanol, o que leva a procura de materiais mais ativos. Vários catalisadores binários ou ternários têm sido propostos e investigados para a oxidação de metanol, a maioria deles formados por ligas de Pt com alguns outros metais. Estes metais precisam satisfazer o requisito de formarem espécies oxigenadas na superfície a potenciais mais baixos.⁹

Trabalhos que relatam a utilização de catalisadores bimetálicos PtRu/C, demonstram resultados satisfatórios, em particular, para a reação de eletro-oxidação de metanol.¹⁰⁻¹³

Devido ao bloqueio dos sítios ativos 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 diminuindo a energia de adsorção e/ou oxidem o CO em potenciais inferiores aos observados na Pt pura serão favoráveis ao aumento do número de sítios ativos de Pt disponíveis para a reação de oxidação de metanol.^{14, 15}

São propostas duas explicações para justificar a tolerância ao CO do material PtRu/C. Primeiro através do mecanismo bifuncional, onde a eliminação do CO adsorvido se dá através de sua oxidação à CO₂, que ocorre por uma reação com espécies óxi-hidróxi formadas na superfície do eletrodo. Para eletrocatalisadores de Pt/C a reação que forma as espécies oxigenadas só acontece em potenciais superiores a 700 mV vs. ERH, sendo observado em metais menos nobres potenciais de oxidação em torno de 500 mV vs. ERH.¹⁶⁻¹⁸

A segunda justificativa pode ser dada considerando-se o efeito eletrônico que afeta o processo de adsorção de CO sobre os sítios de Pt.^{19, 20} Experimentos de Absorção de Raios X mostram que a presença de Ru aumenta as vacâncias da banda 5d da Pt, levando ao enfraquecimento da ligação Pt-CO, favorecendo a oxidação a CO₂.^{21, 22} Esta menor energia de adsorção refletiria em um menor grau de recobrimento superficial por CO, deixando mais sítios disponíveis para a reação de oxidação de metanol.

Os principais produtos gerados a partir da eletro-oxidação de metanol são, CO₂, HCHO, HCOOH e HCOOCH₃, sendo o último (formiato de metila) originado através da reação em equilíbrio entre metanol e ácido fórmico. No entanto os rendimentos dos produtos de oxidação dependem da concentração de metanol, temperatura e tempo de eletrólise.²³

1.3 Eletro-oxidação de etanol

No caso do Brasil onde o etanol é produzido em larga escala, estudos quanto à utilização deste combustível diretamente em sistemas eletroquímicos são de extrema importância. Além disso, o etanol apresenta as vantagens de ser um combustível proveniente de fontes renováveis e menos tóxico que o metanol. Por outro lado, a oxidação completa do etanol a CO₂ é mais difícil que a do metanol devido à dificuldade da quebra da ligação C-C e a formação de intermediários estáveis que bloqueiam os sítios ativos do eletrocatalisador.^{24, 25}

A eletro-oxidação do etanol sobre uma superfície de Pt, por exemplo, possui um mecanismo ainda não completamente elucidado. Entretanto, utilizando-se técnicas como

espectroscopia de infravermelho *in situ* e espectrometria de massas acopladas a sistemas eletroquímicos, alguns intermediários desta reação foram detectados. A oxidação do etanol pode ser representada pelo esquema reacional simplificado da Figura 2 proposto a seguir:²⁶

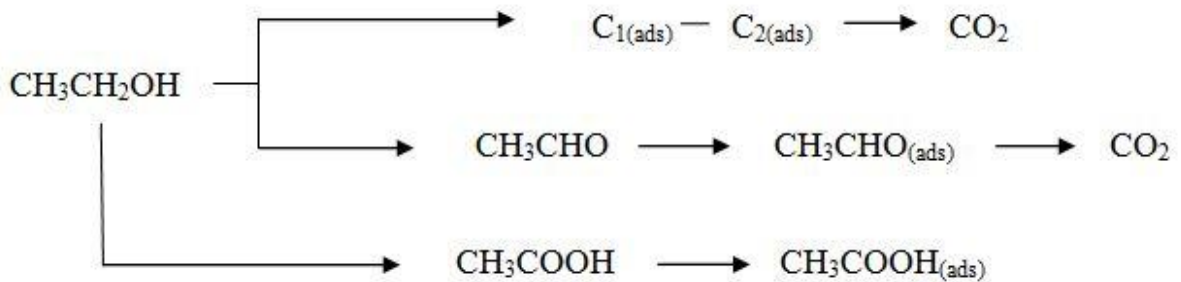


Figura 2 – Esquema reacional da oxidação de etanol

Onde $C_{(1)}$ são intermediários adsorvidos com um carbono, $C_{(2)}$ são intermediários adsorvidos com dois carbonos. O mecanismo segundo a formação desses intermediários é muitas vezes chamado de oxidação direta uma vez que os intermediários não são estáveis, exceto o $\text{CO}_{(\text{ads})}$.²⁷ Vários trabalhos têm analisado os produtos formados durante o funcionamento das células a combustível alimentadas com etanol direto. Estes trabalhos mostram que os produtos principais formados são o acetaldeído e ácido acético.²⁸

Vigier et al.²⁹ compararam os produtos formados quando se utiliza Pt/C ou PtSn/C como ânodo em uma célula de etanol direto e chegaram à conclusão que quando se utiliza somente platina forma-se principalmente acetaldeído, enquanto o produto majoritário no caso da utilização de PtSn/C é o ácido acético.

No entanto Colmati, Antolini e Gonzalez³⁰ mostraram que a baixas temperaturas, eletrocatalisadores bimetálicos PtRu/C e PtSn/C favorecem a formação de CH_3COOH e CO_2 em potenciais inferiores a Pt/C. Segundo os autores isso ocorre através da oxidação de CO adsorvido e espécies CH_3O , de acordo com o mecanismo bifuncional, que no caso do material PtRu/C é reforçado pela presença de óxido de rutênio. Em temperaturas altas a adsorção dissociativa do etanol se torna mais pronunciada em catalisadores PtSn/C comparados a PtRu/C e Pt/C. A presença de estanho reduzido formando liga leva a uma expansão da estrutura cristalina da platina, favorecendo a adsorção e dissociação do etanol e a conseqüente quebra da ligação C-C no material PtSn/C.

Análises realizadas por Lima e Gonzalez²⁵ mostram a relação entre $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ em função do potencial do eletrodo para catalisadores PtRh/C, PtRu/C e Pt/C frente à reação de oxidação de etanol. A melhor eficiência de conversão a CO_2 é observada para o material PtRh/C. PtRu/C também mostra uma boa formação de CO_2 a baixos potenciais, mas diminui rapidamente devido a formação de CH_3COOH . Em Pt/C, por outro lado, a proporção é pequena em baixos potenciais atingindo um máximo próximo de 650 mV vs. ERH. Estes resultados suportam o mecanismo no qual os átomos de Ru fornecem espécies oxigenadas favorecendo a oxidação de intermediários estáveis durante a oxidação do etanol. Isto leva à formação de alguns intermediários oxigenados em potenciais mais baixos, promovendo uma maior densidade de corrente, mas com baixa eficiência na conversão a CO_2 . Por outro lado o material contendo ródio leva a uma menor densidade de corrente, no entanto há uma maior produção de CO_2 , quando comparado ao PtRu/C e Pt/C. Sendo assim os átomos de Rh contribuem claramente para aumentar a capacidade de quebra da ligação C-C, entretanto não favorecem a oxidação de intermediários adsorvidos devido a sua baixa capacidade de doar espécies oxigenadas a baixos potenciais.

Assim como para o caso da oxidação de metanol, a busca por eletrocatalisadores mais ativos é essencial para aumentar a eficiência na eletro-oxidação de etanol.

1.4 Eletrocatalisadores a base de Platina e Nióbio

O baixo desempenho dos eletrocatalisadores utilizados como ânodos está entre os maiores problemas a serem superados quando se utiliza metanol ou etanol em células a combustível. Vários trabalhos são desenvolvidos com o objetivo de encontrar um material anódico catalítico, que oxide estes alcoóis em baixos sobrepotenciais com correntes significativas.

Assim os maiores avanços observados se deslocam no sentido de combinar Pt com um segundo ou um terceiro metal de forma a modificar as propriedades eletrocatalíticas e aumentar a eficiência da reação. Outra tentativa não menos interessante consiste na preparação de novos catalisadores dispersos em óxidos com alta área superficial, proporcionando um aumento na interface catalisador-eletrólito, o que possibilita a diminuição da carga de Pt nas células a combustível. Um bom suporte deve fornecer uma estrutura que permita a condução eletrônica e aumente a dispersão da fase ativa. Os processos eletrocatalíticos, apesar de estarem governados por fenômenos de superfície, são influenciados por propriedades dos núcleos dos materiais.

Neste sentido, observou-se a escassês de trabalhos que utilizam catalisadores bimetalicos constituídos por platina e nióbio (Nb) como eletrocatalisadores para a oxidação de metanol e etanol. No entanto alguns trabalhos investigaram os efeitos da utilização de óxidos de nióbio como suporte para eletrocatalisadores contendo Pt. Mello et al.³¹ estudaram eletrodos contendo nanopartículas de platina dispersas em filmes finos de óxidos de nióbio (Nb_2O_5) preparados sobre substratos de titânio pelo método sol-gel. A atividade eletrocatalítica dos eletrodos estudados para a oxidação de formaldeído e metanol se mostrou muito próxima a atividade de eletrodos constituídos por nanopartículas de Pt pura, indicando a efetiva participação do Nb_2O_5 .

Em outros estudos foram desenvolvidos eletrocatalisadores com um baixo teor de platina sobre superfícies de óxidos de nióbio (NbO_2 e Nb_2O_5). Os resultados mostram que os óxidos estudados se apresentam como suportes promissores tanto para a oxidação de metanol como para a redução de oxigênio, pois permitem a redução do teor de metais nobres nos catalisadores.^{32,33}

De forma geral Konopka et al.³⁴ abordam duas idéias em relação às vantagens do uso de Nb_xO_y como suportes para Pt frente à reação de eletro-oxidação de etanol. A primeira implica no efeito de promoção de espécies oxigenadas, onde os óxidos de nióbio funcionam como uma fonte de oxigênio nas proximidades dos sítios de Pt, teoricamente auxiliando a oxidação de intermediários estáveis adsorvidos. Além disso, o uso dos Nb_xO_y podem levar a uma forte interação com a Pt, promovendo a transferência de elétrons e alterando o estado 5d da Pt, e portanto, modificando o potencial de adsorção de átomos de Pt na superfície.

As perspectivas incentivam o estudo de novos catalisadores que contenham nióbio como parte integrante em sistemas eletroquímicos, pois este metal tem se mostrado promissor em aplicações eletrocatalíticas. Além do que o Brasil mantém a liderança na oferta de nióbio no cenário mundial, atingindo uma participação de 92,4 % da produção mundial de Nb_2O_5 contido no minério, o que viabiliza a aquisição de precursores de nióbio utilizados na síntese de novos materiais.³⁵

2 OBJETIVOS

Os principais objetivos do trabalho foram preparar nanocatalisadores a base de platina e nióbio com diferentes razões atômicas de Nb, caracterizar estes materiais através de técnicas físicas e eletroquímicas e avaliar o desempenho no ânodo de uma célula a combustível de membrana trocadora de prótons alimentada com alcoóis de baixa massa molecular.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Síntese dos eletrocatalisadores

3.1.1 Catalisador PtNb/C

O catalisador contendo platina e nióbio foi preparado por redução química de metais em solução. Em um procedimento típico de síntese para a obtenção de eletrocatalisadores bimetálicos com 20 % em massa de metais, quantidades adequadas de ácido hexacloroplatínico $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ (Alfa Aesar) e cloreto de nióbio $NbCl_5$ (Aldrich) foram independentemente dissolvidos em etanol com ajuda de um banho ultra-sônico. Então, as soluções com os sais precursores foram adicionadas a uma suspensão contendo pó de carbono Vulcan XC-72R (Cabot), que logo em seguida foi levada a aquecimento em refluxo até o ponto de ebulição do etanol (aproximadamente 80 °C). Uma vez alcançada esta temperatura, adicionou-se progressivamente certa quantidade de $NaBH_4$ (Riedel de Haen) dissolvido em etanol. Ao término da adição do agente redutor, o sistema foi mantido sob agitação constante na temperatura de 80 °C por 1 hora. Após o término da reação e decanto do precipitado o catalisador foi filtrado e lavado com água deionizada Milli-Q (Millipore) para remoção de todos os resíduos. Por fim o material foi seco em estufa a 80 °C por 2 horas.

3.1.2 Catalisadores Pt-Nb₂O₅/C

Com o intuito de se obter dois eletrocatalisadores com 20 % em massa de Pt suportada sobre óxidos de nióbio com diferentes estruturas, foram dissolvidos em água, quantidades adequadas de ácido hexacloroplatínico $H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ (Alfa Aesar) e óxidos de nióbio [Nb_2O_5 amorfo (Aldrich) e Nb_2O_5 cristalino (CBMM)]. Logo em seguida os dois sistemas foram levados a aquecimento a 80 °C. Uma vez alcançada esta temperatura, adicionou-se progressivamente certa quantidade de $NaBH_4$ (Riedel de Haen) dissolvido em água. Ao término da adição do agente redutor os sistemas foram mantidos sob agitação constante a temperatura de 80 °C por 1 hora. Após o término das reações foram adicionadas aos sistemas suspensões contendo pó de carbono Vulcan XC-72R (Cabot), mantendo-se a agitação por mais 1 hora. Por fim os catalisadores foram filtrados e lavados com água deionizada Milli-Q (Millipore) e posteriormente secos em estufa a 80 °C por 2 horas.^{36, 37}

3.2 Caracterização física

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A determinação do tamanho médio dos cristalitos e dos valores dos parâmetros de rede cristalina foram realizadas utilizando-se a técnica de Difração de raios X. Os experimentos de DRX foram feitos em um difratômetro RIGAKU modelo ULTIMA IV, com todas as medidas conduzidas em um intervalo de 2θ de 10° a 100° usando radiação $\text{Cu K}\alpha$ (com velocidade de varredura de 2° min^{-1}). Para determinar o tamanho médio dos cristalitos foi utilizado o pico referente ao plano (220) da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Pt, aplicando-se a equação de Scherrer:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Onde, d é o diâmetro médio dos cristalitos; K : constante de proporcionalidade que depende da forma dos cristalitos, assumida como sendo esférica (0,9); λ : comprimento de onda da radiação do Cu ($1,5406 \text{ \AA}$) e β : a largura à meia altura do pico (rad).⁴ Os parâmetros de rede foram calculados e refinados usando-se o método dos mínimos quadrados.³⁸

3.2.2 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

As análises de energia dispersiva de raios X foram utilizadas para determinar a composição em massa e composição atômica dos catalisadores estudados. Foi utilizado um Microscópio de Varredura Digital Scanning Microscope DSM 960 da Zeiss com feixe de elétrons de 20 KeV, Microanalisador Link Analytical QX 2000 e detector de silício dopado com lítio. Para essas análises, 5 mg do catalisador foram dispersos em uma suspensão 6 % em massa de politetrafluoretileno e posteriormente pastilhado. Essa pastilha é colada com cola de prata sobre um porta amostra metálico e introduzida no microscópio eletrônico. Foram coletados dados em cinco pontos distintos da amostra sendo o resultado final correspondente a uma média destes pontos.

3.2.3 Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS)

A técnica de espectroscopia de absorção de raios X *in situ* pode ser utilizada para se obter informações a respeito das propriedades eletrônicas XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) e das características estruturais dos átomos na amostra EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure).^{39, 40} As medidas foram realizadas nas bordas de absorção L_{III} da Pt e borda K do Nb, utilizando-se uma célula electroquímica apropriada.^{40, 41}

A absorção na borda L_{III} da Pt (11564 eV) inicia-se com transições eletrônicas 2 p_{3/2} – 5d e a magnitude do pico de absorção é inversamente proporcional a ocupação dos estados eletrônicos 5d da Pt. O espectro na região de XANES na borda K do Nb (18986 eV) envolve promoções sucessivas de elétrons dos níveis 1s-5p ou 1s-np.

Os eletrodos de trabalho utilizados nas medidas de XAS foram preparados com o material catalisador disperso em, solução de Nafion (30 % em massa), contendo 6 mg Pt cm⁻². As medidas foram realizadas com o eletrodo de trabalho polarizado em 300 e 900 mV, tendo como referência um eletrodo reversível de hidrogênio em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Uma tela de Pt cortada no centro foi usada como contra eletrodo permitindo a livre passagem do feixe de raios X. Os potenciais aplicados aos eletrodos durante os experimentos de XAS foram controlados por um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30.

Os programas utilizados para a análise dos dados de XAS foram os pertencentes ao pacote WinXAS.⁴² A análise dos dados foi feita de acordo com os procedimentos descritos na literatura.^{43, 44} Os experimentos foram conduzidos na linha D04B – XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

3.3 Caracterização eletroquímica

3.3.1 Célula eletroquímica convencional

As vidrarias e células foram limpas previamente a cada experimento de acordo com os procedimentos usuais em eletroquímica. As soluções de eletrólito, H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ foram preparadas utilizando-se ácidos suprapuros (Merck) com água purificada em sistema Milli-Q (Millipore). Todos os gases utilizados (CO, Ar e N₂) foram adquiridos da White Martins, com pureza superior a 99 %. Os experimentos foram realizados em temperatura controlada (25 °C) em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos com capacidade para 100 mL de eletrólito.

Foram utilizados um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência e como eletrodo secundário (contra-eletrodo) uma tela de platina platinizada. O eletrodo de trabalho foi preparado com uma configuração de camada ultrafina.⁴⁵ Um disco de carbono vítreo com $0,385 \text{ cm}^2$ de área foi usado como substrato para acomodar a camada de catalisador. Para a preparação da camada catalítica, uma suspensão de 1 mg mL^{-1} de catalisador foi produzida em isopropanol (Merk) por dispersão em ultra-som. Uma alíquota de $40 \text{ }\mu\text{L}$ da suspensão foi coletada com o auxílio de uma microseringa e depositada sobre a superfície do substrato de carbono vítreo. Após a evaporação do solvente, uma alíquota de $20 \text{ }\mu\text{L}$ de solução de Nafion (0,05 % em massa) foi adicionada sobre a camada catalítica, para a fixação do material catalisador. Os potenciais aplicados aos eletrodos durante os experimentos foram controlados por um potenciostato/galvanostato Electrochemical Interface SI1286, Solartron Schlumberger.

O comportamento eletroquímico dos eletrodos foi analisado a partir de curvas de voltametria cíclica em meio ácido, as reações de oxidação dos alcoóis (metanol e etanol) foram avaliadas através de voltametrias de varredura linear, voltametrias cíclicas e cronoamperometrias. Todos os resultados foram normalizados por área ativa de CO, considerando-se que uma monocamada de CO corresponde a uma carga de $420 \text{ }\mu\text{C cm}^{-2}$ de Pt.²⁵

3.3.1.1 Voltametria cíclica em meio ácido

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 útil para a caracterização de eletrocatalisadores.

O comportamento eletroquímico dos eletrodos foi avaliado a partir de curvas de voltametria cíclica em solução aquosa de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Merck), em uma faixa de potenciais limitada pela redução de hidrogênio e pelo desprendimento de oxigênio. As curvas voltamétricas realizadas entre os limites das reações de desprendimento de hidrogênio (RDH) e oxigênio (RDO) devem mostrar em princípio, correntes associadas ao carregamento da dupla camada elétrica e aos processos redox sobre os sítios ativos.

3.3.1.2 Oxidação de CO adsorvido (Stripping de CO)

Com o intuito de oxidar uma monocamada de CO adsorvido (Stripping de CO), realizou-se a adsorção do gás em 50 mV por 10 minutos, sendo o CO dissolvido, removido da solução borbulhando-se um gás inerte (Ar ou N₂) por mais 50 minutos. Durante todo o experimento o potencial permanece fixo em 50 mV, seguido do início da varredura potenciodinâmica a 20 mV s⁻¹ entre os potenciais de 50 a 1200 mV.

O Stripping de CO, além de fornecer um valor mais preciso da área eletroquimicamente ativa, permite a avaliação da tolerância ao envenenamento, visto que o monóxido de carbono é a principal espécie contaminadora presente na eletro-oxidação de alcoóis em eletrodos a base de Pt.

3.3.1.3 Voltametria de varredura linear

Com a finalidade de verificar os potenciais de início das reações de oxidação dos alcoóis, foram realizados experimentos de voltametria de varredura linear, onde foram impostas varreduras anódicas entre os potenciais de 50 a 700 mV com uma velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹.

3.3.1.4 Voltametria cíclica na presença dos alcoóis

Estas medidas seguem o mesmo padrão das medidas de voltametria cíclica em meio ácido. A diferença está na adição dos alcoóis na concentração de 0,5 mol L⁻¹ à solução da célula eletroquímica. Nestes experimentos foram realizadas 3 varreduras entre 50 e 1000 mV a uma velocidade de 5 mV s⁻¹.

3.3.1.5 Cronoamperometria

Para se obter informações acerca da atividade dos materiais frente às reações de oxidação dos alcoóis em um dado potencial, foram realizados experimentos de saltos potencioestáticos (cronoamperometrias) a partir de um potencial inicial de 50 mV (por 5 minutos) para o potencial final de 550 mV por mais 60 minutos.

3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho in situ com Transformada de Fourier (FTIR)

Os experimentos de FTIR in situ foram realizados com o intuito de se identificar os adsorbatos formados durante a eletro-oxidação de etanol no intervalo entre 50 e 1000 mV vs. ERH. As condições experimentais foram às mesmas do ambiente eletroquímico, com H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, no entanto utilizou-se um eletrodo de trabalho de Au policristalino e uma célula espectro eletroquímica.⁴⁶

Para a obtenção dos espectros realizou-se, inicialmente, a aquisição de um espectro de referência R_0 , que relaciona a intensidade da radiação que chega ao detector e as frequências associadas. Esse espectro é coletado em um potencial em que não há processos eletroquímicos acontecendo na camada fina. Os espectros foram calculados por R/R_0 onde R representa o espectro da amostra no potencial em estudo e R_0 o espectro da amostra no potencial de referência. Os espectros de referência R_0 , para os estudos em diferentes potenciais e para os estudos de adsorbatos foram coletados em 50 mV vs. ERH.

Nos estudos de varredura de potencial, o eletrodo de trabalho foi polarizado em 50 mV realizando-se saltos potencioestáticos a cada 180 minutos nos potenciais de 200, 400, 600, 800 e 1000 mV, acompanhando-se o surgimento e a variação da intensidade das bandas de dióxido de carbono (CO_2 , 2343 cm^{-1}), acetaldeído (CH_3CHO , 933 cm^{-1}) e ácido acético (CH_3COOH , 1280 cm^{-1}). Em regime potencioestático (800 mV vs. ERH) foi possível determinar a evolução dos produtos formados com o tempo. As quantidades (mol L^{-1}) das espécies CO_2 , acetaldeído e ácido acético foram obtidas por meio da integração da área da banda dividida pelo coeficiente de absorção molar efetivo ($\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-2}$). Onde os coeficientes de absorção molar são $3,5 \times 10^4$ para o CO_2 , $2,2 \times 10^3$ para o acetaldeído e $5,8 \times 10^3$ para o ácido acético.⁴⁷

3.3.3 Célula a combustível unitária

3.3.3.1 Preparação dos eletrodos de difusão de gás

Os eletrodos da célula a combustível são constituídos por duas camadas. Uma delas, a camada difusora composta de tecido de carbono, pó de carbono e politetrafluoretileno (PTFE). Para formação da camada difusora foi preparada uma suspensão de pó de carbono e PTFE em água e se distribuiu esta mistura sobre as duas faces do tecido de carbono. Logo em seguida a água foi descartada permanecendo apenas o carbono e o PTFE. Posteriormente a

camada difusora foi submetida a tratamento térmico a 220 °C por 30 minutos e a 330 °C por mais 30 minutos.⁴⁸

3.3.3.2 Preparação da camada catalisadora

Na preparação da camada catalisadora, foram misturadas as quantidades adequadas dos catalisadores a uma solução de Nafion e isopropanol, levando-se a suspensão formada ao ultrassom por aproximadamente 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 obteve a textura de uma “tinta”. Este material foi depositado por pintura em uma das faces da camada difusora. Posteriormente, a camada foi aquecida a 80 °C por 1 hora para a fixação do Nafion.

3.3.3.3 Preparação do conjunto membrana e eletrodos

O eletrólito polimérico mais utilizado em células a combustível tipo PEM 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. Esta 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 polimérica. A membrana é um isolante eletrônico, mas um bom condutor de prótons, que nas células são transportados no sentido ânodo → cátodo, através de grupos sulfônicos ácidos presentes na cadeia polimérica.

O conjunto membrana - eletrodos (MEA, do inglês “Membrane Electrode Assembly”) foi preparado utilizando-se uma membrana de Nafion 115 e um par de eletrodos que foram justapostos, um em cada face da membrana. Este conjunto foi acoplado a um suporte com espaçadores (que têm a função de compensar o excesso de volume no centro do conjunto membrana-eletrodo, evitando vazamento de gás) e posteriormente colocado em uma prensa previamente aquecida a 105 °C. Todo o sistema foi mantido na prensa até que a mesma atingisse uma temperatura de 125 °C sendo em seguida prensado a 50 KPa por 2 minutos.

3.3.3.4 Preparação da célula a combustível unitária

Uma vez prensado, o conjunto membrana – eletrodos foi montado em um sistema composto de placas de carbono com canais de distribuição dos reagentes. Esse sistema foi preso entre um par de placas de alumínio, nas quais foram introduzidos aquecedores para controlar a temperatura do sistema. Para realizar os experimentos eletroquímicos a célula a combustível foi alimentada com soluções aquosas de metanol e/ou etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ no ânodo e oxigênio molecular no cátodo a temperaturas de 70 e 90 °C. Como cátodo foram utilizados em todos os casos eletrodos contendo Pt/C E-TEK 20 %.

Os experimentos na célula a combustível tipo PEM foram realizados em modo galvanostático, aplicando-se a corrente e registrando-se o potencial da célula. Neste sistema o potencial da célula é a diferença entre os potenciais do ânodo e do cátodo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização física

4.1.1 Difração de Raios X (DRX) e Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A Figura 3 mostra os difratogramas de raios X para os óxidos de nióbio (amorfo e cristalino) e para os eletrocatalisadores em estudo. Observa-se que os difratogramas dos materiais em estudo apresentam picos pouco intensos em $2\theta = 40^\circ$, 46° , 67° , 82° e 86° correspondentes aos planos cristalográficos: (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente, característicos da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da platina, além do pico largo em $2\theta = 25^\circ$ correspondente ao suporte de carbono.⁴⁹

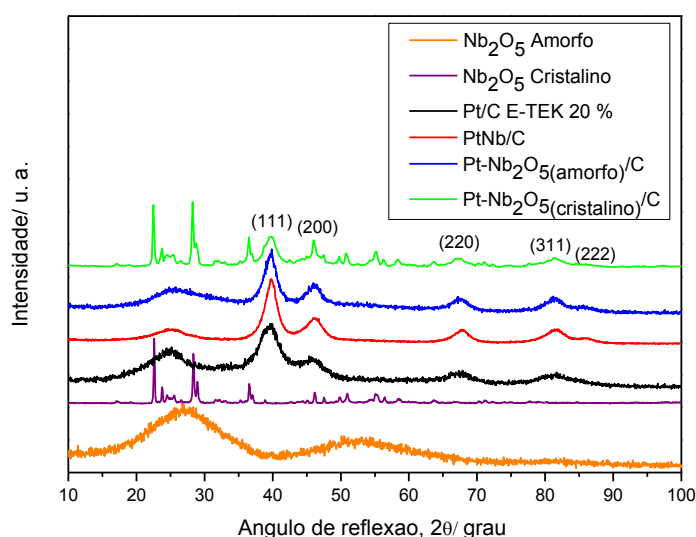


Figura 3 – Difratogramas de raios X para as amostras Nb_2O_5 (amorfo), Nb_2O_5 (cristalino), Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt- Nb_2O_5 (amorfo)/C e Pt- Nb_2O_5 (cristalino)/C.

O tamanho médio de cristalito dos materiais foi determinado por DRX empregando-se a equação de Scherrer,⁴ assumindo-se partículas esféricas. Neste caso, o pico (220) da estrutura fcc da Pt foi escolhido para os cálculos devido à menor influência sofrida por este em relação ao suporte de carbono. A partir dos picos de difração foram calculados também os parâmetros de rede pelo refinamento da célula unitária pelo método dos mínimos quadrados.³⁸ A composição atômica dos catalisadores determinada por EDX, os valores do tamanho médio de cristalito e os parâmetros de rede estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores das composições atômicas Pt:Nb obtidas por EDX e dos parâmetros de rede e tamanho do cristalito obtidos por DRX.

Catalisadores	Pt:Nb Composição atômica EDX	Parâmetro de rede DRX nm	Tamanho do cristalito – DRX Pt (220) nm
Pt/C E-TEK 20 %	-	0,3923	1,5
PtNb/C	56,2 : 43,8	0,3918	3,4
Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C	37,3 : 62,7	0,3924	3,0
Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C	37,0 : 63,0	0,3939	3,7

Em todos os casos, a presença de picos largos indica que os materiais são nanoestruturados com pequenos tamanhos de cristalito. No caso do material PtNb/C, os cinco picos de difração da Pt não apresentam deslocamentos dos valores de 2θ , indicando a não formação de liga. Caso tivéssemos formado liga, observaríamos o deslocamento dos picos de difração para ângulos menores, além de um aumento do parâmetro de rede, isso devido ao raio covalente do Nb ser maior do que o raio covalente da Pt, o que acarretaria em uma expansão da estrutura cristalina da Pt.⁵⁰

Quanto aos valores dos parâmetros de rede dos catalisadores de Pt suportados nos óxidos de nióbio, observa-se uma variação significativa apenas para a Pt suportada no óxido de nióbio cristalino, o que pode neste caso está associado a uma expansão da rede cristalina da Pt devido a tensões superficiais causadas pelo óxido.

4.1.2 Espectroscopia de Absorção de raios X (XAS)

4.1.2.1 Região de XANES

Como descrito na parte experimental, à técnica de XAS viabiliza a investigação de características eletrônicas e estruturais dos eletrocatalisadores, tanto em condições ex-situ quanto em ambiente in-situ (sob regime eletroquímico).⁴⁰ Cada elemento químico tem sua absorção de raios X específica, assim é possível estudar um elemento em um material com mais de um componente. Em eletrocatalise uma das grandes vantagens da técnica é a sua utilização como forma de evidenciar os níveis de ocupação eletrônica na banda 5d da Pt.

A Figura 4 apresenta os espectros de absorção de raios X na borda L_{III} da Pt para o electrocatalisador comercial Pt/C E-TEK 20 % e para os materiais contendo Pt e Nb. Como padrão para comparação foi utilizada uma folha de platina metálica ex-situ, realizando-se os experimentos com o eletrodo de trabalho polarizado em 300 mV vs. ERH. Nota-se que a intensidade de absorção é muito próxima entre os catalisadores apresentados, isso devido ao fato de que neste potencial, final da região de adsorção/dessorção de hidrogênio sobre Pt e início da dupla camada elétrica, não se observa formação de espécies oxigenadas capazes de retirar densidade eletrônica dos átomos de Pt na superfície.⁵¹

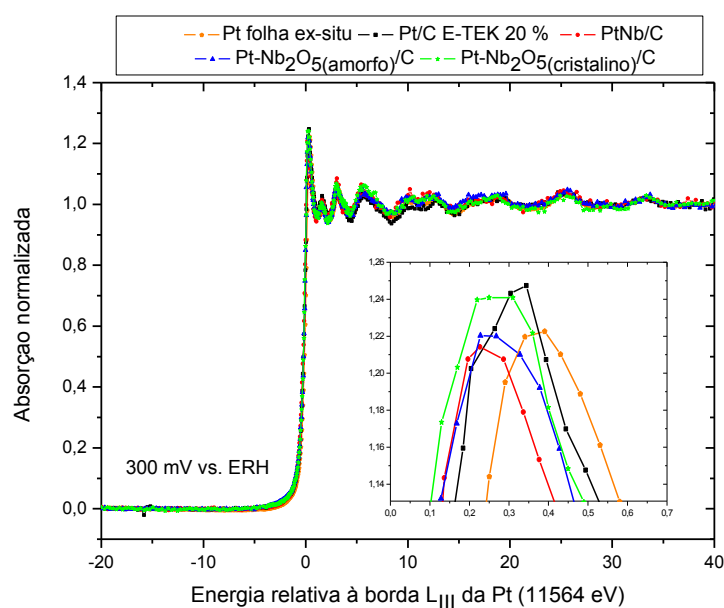


Figura 4 – Espectros de XANES na borda L_{III} da Pt para os electrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C, a 300 mV vs. ERH, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.

Também foram realizados experimentos de XAS com o eletrodo de trabalho polarizado em 900 mV vs. ERH como mostrado na Figura 5. Observa-se através destes resultados que o material Pt/C comercial possui o maior valor de absorção comparado com os outros catalisadores, isso devido à presença de espécies oxigenadas adsorvidas presentes na superfície do catalisador que promovem a retirada de densidade eletrônica dos átomos de Pt. Nos materiais contendo Nb não se observa um aumento tão pronunciado da absorção com a elevação do potencial como para o catalisador Pt/C, porque os óxidos de nióbio dificultam a formação de espécies oxigenadas nos átomos de Pt em altos potenciais.

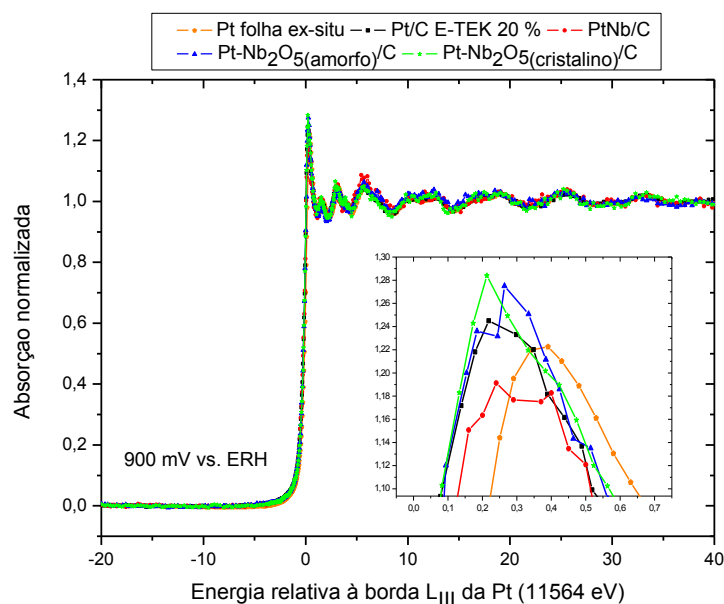


Figura 5 – Espectros de XANES na borda L_{III} da Pt para os electrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C, a 900 mV vs. ERH, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.

Existem algumas formas de quantificar os níveis de ocupação eletrônica na banda 5d da Pt. A princípio poderíamos integrar a área na região de XANES entre os espectros obtidos nas bordas L_{III} e L_{II} da Pt aplicando-se uma equação proposta por Mansour et al.³⁹ Outra forma de realizar essa medida, na ausência de dados referentes à borda L_{II} seria utilizar como recurso uma função arco-tangente descrita por Shukla et al.⁵² que resulta em uma aproximação bastante significativa referente ao preenchimento dos níveis eletrônicos 5d da Pt.⁵³ Os resultados obtidos empregando-se o método de Shukla estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Vacância da banda 5d da Platina determinada pelo método de Shukla, a 300 e 900 mV vs. ERH.

Catalisadores	Potencial vs. ERH	Método Shukla
Pt folha	ex-situ	2,835 eV
Pt/C E-TEK 20 %	300 mV – 900 mV	2,817 eV – 3,538 eV
PtNb/C	300 mV – 900 mV	2,977 eV – 3,012 eV
Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C	300 mV – 900 mV	2,837 eV – 3,120 eV
Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C	300 mV – 900 mV	3,146 eV – 3,473 eV

Os valores calculados referentes aos níveis de ocupação eletrônica na banda 5d da Pt confirmam que os óxidos de nióbio dificultam a formação de espécies oxigenadas capazes de retirar densidade eletrônica dos átomos de Pt presentes na superfície.

Além das medidas de XAS na borda L_{III} da Pt também foram realizadas medidas na borda K do nióbio. Essas medidas foram feitas com o intuito de se observar semelhanças entre os espectros dos padrões de Nb metálico e Nb_2O_5 e os eletrocatalisadores estudados, assim como possíveis variações de estados de oxidação do Nb com o potencial do eletrodo.

Nas Figuras 6 e 7 estão apresentados os espectros de XANES obtidos na borda K do nióbio em dois potenciais de eletrodo para os catalisadores de interesse e para os padrões de Nb metálico e pentóxido de nióbio ex-situ.

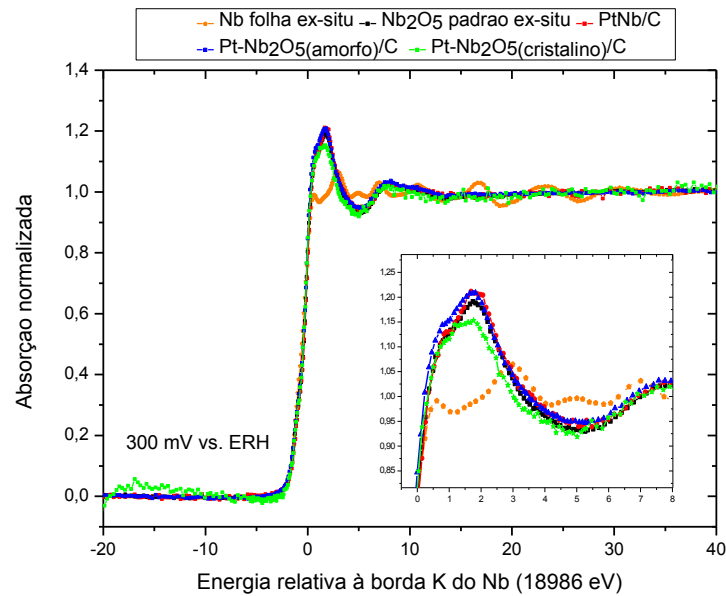


Figura 6 – Espectros de XANES na borda K do Nb para os eletrocatalisadores, PtNb/C, Pt- Nb_2O_5 (amorfo)/C e Pt- Nb_2O_5 (cristalino)/C, a 300 mV vs. ERH, em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 25 °C.

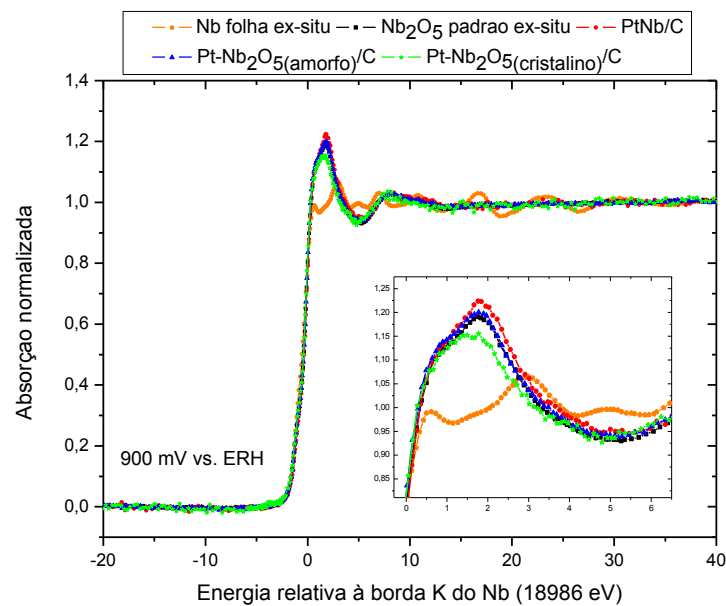


Figura 7 – Espectros de XANES na borda K do Nb para os eletrocatalisadores, PtNb/C, Pt- Nb_2O_5 (amorfo)/C e Pt- Nb_2O_5 (cristalino)/C, a 900 mV vs. ERH, em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} a 25 °C.

Analisando-se as Figuras 6 e 7 podemos observar uma grande semelhança entre o espectro de XAS do padrão de Nb₂O₅ ex-situ e os espectros dos catalisadores de Pt contendo Nb. Seguindo a análise, observamos poucas semelhanças entre os espectros dos catalisadores e do padrão de Nb metálico, o que pode ser uma evidência da ausência de Nb reduzido nos materiais. Não se observam mudanças nos perfis dos espectros em função do potencial, isso porque não houveram variações nos estados de oxidação do Nb presente nos catalisadores.

De forma geral Konopka et al.³⁴ abordaram o mesmo problema e chegaram à conclusão que os espectros de XANES na borda K do Nb para os seus materiais são independentes dos métodos de preparação, sendo os espectros obtidos quase idênticos, indicando que todo o Nb está presente na forma de Nb₂O₅.

4.1.2.2 Região de EXAFS

A região do espectro compreendida acima da energia de absorção da borda L_{III} (11564 eV) fornece importantes informações estruturais, tais como a distância interatômica Pt-Pt.⁵⁴ Os sinais EXAFS para os diferentes eletrocatalisadores apresentam uma grande similaridade com o sinal do padrão de Pt metálica, evidenciando que os catalisadores têm a mesma estrutura de célula unitária que a Pt. No entanto, as funções EXAFS representam a superposição das contribuições das várias esferas de coordenação e, então, a técnica de Transformada de Fourier (FT) foi usada para se obter informações das esferas de coordenação individuais.⁴⁴ Na Figura 8 estão os resultados das FT para as oscilações EXAFS obtidas para os eletrocatalisadores estudados. Como padrões de comparação foram utilizados uma folha de Pt metálica e uma amostra de Óxido de Platina (PtO_x).

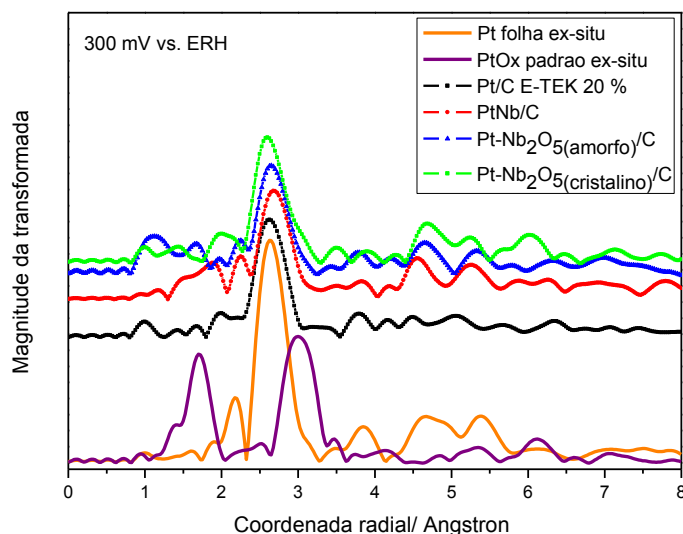


Figura 8 – Transformadas de Fourier do sinal EXAFS para os electrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C, a 300 mV vs. ERH, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.

Na Figura 8, destaca-se a presença de um pico principal em torno de 2,6 Å, referente à primeira esfera de coordenação Pt-Pt.^{55, 56} Não se observa a presença de picos próximos a 1,6 Å, sendo esse pico referente a interações platina-oxigênio (Pt-O).^{40, 57} Estes resultados mostram que neste potencial (300 mV vs. ERH) não há formação de espécies oxigenadas sobre os átomos de Pt presentes na superfície, além de evidenciar as pequenas interações entre os sítios de Pt com os átomos de oxigênio provenientes dos óxidos de nióbio.

4.2 Caracterização eletroquímica

4.2.1 Voltametria cíclica em meio ácido

Os voltamogramas cíclicos em meio ácido para os electrocatalisadores estudados exibem um perfil que é característico da Pt policristalina suportada em carbono, como ilustrado na Figura 9.

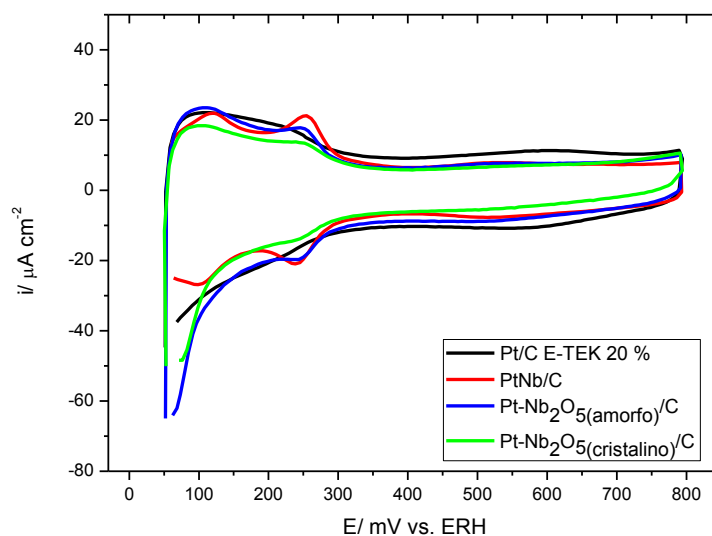


Figura 9 – Voltamogramas cíclicos para os eletrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C, a 50 mV s⁻¹, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.

Para todos os materiais, observam-se picos pouco definidos na região de adsorção e dessorção de hidrogênio. Na região dos voltamogramas entre os potenciais de 50 e 300 mV ocorrem os processos de adsorção de hidrogênio atômico (H_{ads}) formado pela redução dos íons H^+ presentes na solução (varredura catódica) e de oxidação do hidrogênio adsorvido (varredura anódica). Este processo é reversível, uma vez que as cargas envolvidas em ambos os processos são idênticas e não se observam deslocamentos entre os máximos dos picos de adsorção e oxidação do hidrogênio nas varreduras catódica e anódica respectivamente, com o aumento da velocidade de varredura. Nesta região de potenciais o comportamento voltamétrico é bastante sensível à orientação cristalográfica, já que faces com diferentes empacotamentos superficiais de átomos apresentam energias distintas de adsorção de hidrogênio.⁵⁸

4.2.2 Oxidação de CO adsorvido (Stripping de CO)

Os resultados dos experimentos de stripping de CO potenciodinâmico, estão mostrados na Figura 10. Na região de potencial entre 50 e 300 mV observa-se a ausência de picos referentes à dessorção de hidrogênio, definindo-se somente correntes de carregamento da dupla camada elétrica. Este fato mostra que a adsorção de CO foi efetiva, bloqueando completamente os sítios de Pt.

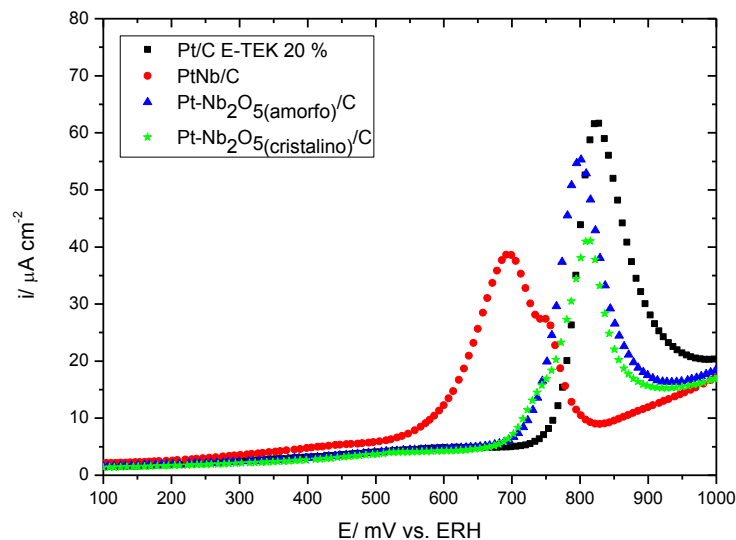


Figura 10 – Strippings de CO realizados para os eletrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C, a 20 mV s⁻¹, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.

Observa-se um deslocamento considerável do início da oxidação de CO para menores valores de potencial para os materiais contendo Pt e Nb comparados ao catalisador comercial Pt/C. Estes resultados revelam que os substratos de Nb₂O₅ atuam como fornecedores de espécies oxigenadas para a reação de oxidação de CO. Devido ao mecanismo da reação necessitar de espécies oxigenadas, é provável que estas espécies presentes na superfície dos óxidos de nióbio sejam as responsáveis pelo fenômeno verificado.

No entanto verifica-se que o catalisador PtNb/C, além de deslocar o início da oxidação de CO para menores valores de potencial, também apresenta um desdobramento do pico de oxidação de CO. Uma provável causa da ocorrência de múltiplos picos no stripping de CO é a distribuição do tamanho das partículas. Camara et al.⁵⁹ propõem que o stripping de CO pode ter uma relação bem próxima com a distribuição do tamanho de partículas, onde a oxidação de CO sobre partículas menores ocorre em maiores potenciais e vice-versa.

Os experimentos de stripping de CO, além de fornecerem valores mais precisos para as áreas eletroquimicamente ativas, permitem avaliar a tolerância dos eletrocatalisadores ao envenenamento, visto que o CO se apresenta como um contaminador frente à reação de oxidação de alcoóis em eletrodos à base de Pt.

4.2.3 Eletro-oxidação de metanol

Para avaliar eletroquimicamente os catalisadores estudados, foram realizados experimentos de voltametria de varredura linear com a célula eletroquímica convencional alimentada com metanol. O eletrodo de trabalho foi submetido a varreduras entre 50 e 700 mV a 1 mV s^{-1} a fim de verificar o potencial de início da oxidação do metanol nos diferentes materiais preparados comparando-o com o do catalisador comercial Pt/C E-TEK 20 %.

As curvas de voltametria de varredura linear Figura 11 mostram que nos catalisadores contendo Pt e Nb a eletro-oxidação do metanol se inicia em potenciais inferiores, enquanto que no catalisador comercial Pt/C a oxidação do álcool se inicia em potenciais um pouco mais elevados.

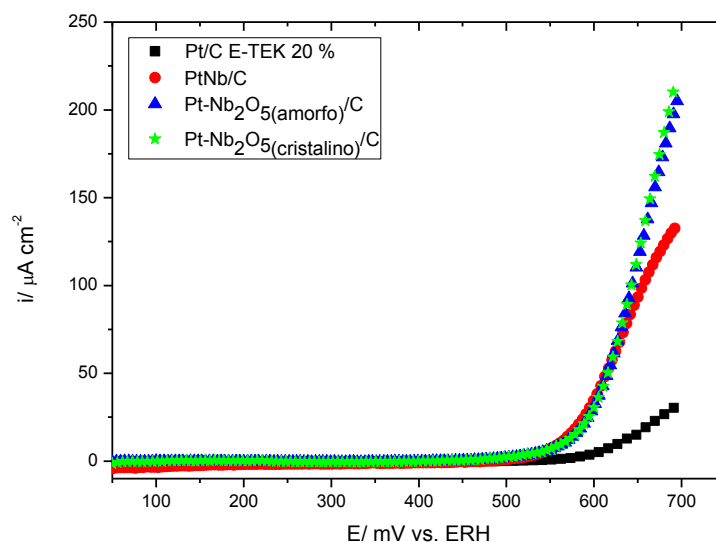


Figura 11 – Voltametrias de varredura linear para os electrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C, a 1 mV s^{-1} , em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.

Também foram realizados testes de voltametria cíclica na presença de metanol Figura 12, onde foi possível observar que as densidades de corrente de oxidação do álcool estão em uma faixa de potenciais entre 450 mV e 850 mV. Acima de 850 mV já na região de formação de óxidos, verifica-se um decréscimo nas densidades de corrente de oxidação. Alguns trabalhos propõem que esta diminuição após 850 mV se deva à formação de espécies oxigenadas nos átomos de Pt presentes na superfície, impedindo a oxidação do metanol.⁶⁰

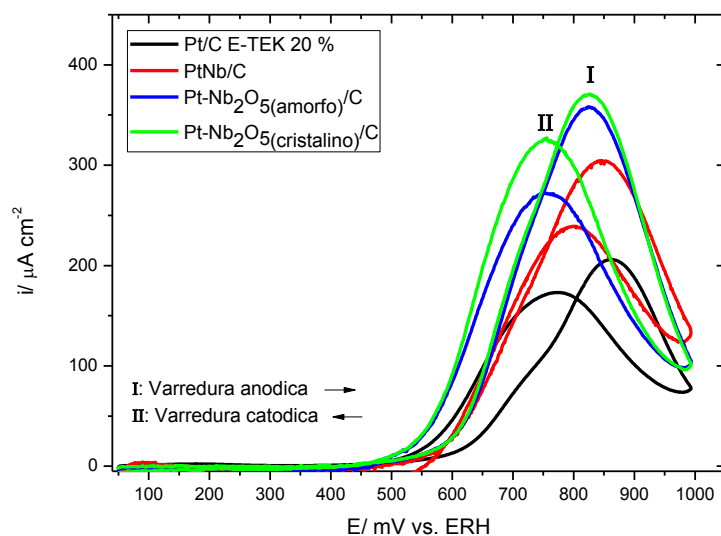


Figura 12 – Voltamogramas cíclicos na presença de metanol para os eletrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C, a 5 mV s⁻¹, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.

Na Figura 12 estão indicados dois picos (I) e (II), sendo a ocorrência do primeiro verificada durante a varredura anódica. Baseados em Sobkowski et al.⁶¹ podemos acreditar que o pico (I) é resultado de processos referentes à oxidação do metanol, levando a uma completa oxidação do álcool e posteriormente a este processo há um recobrimento da superfície por espécies oxigenadas. O pico (II) aparece na varredura catódica, tendo o seu máximo em menores potenciais se comparado ao pico (I) também correspondendo a oxidação do metanol.

Com o intuito de se obter informações acerca das atividades dos materiais frente à reação de eletro-oxidação de metanol em um dado potencial, foram realizados experimentos de cronoamperometria. A Figura 13 mostra os resultados de cronoamperometria para o catalisador comercial Pt/C e para os materiais contendo Pt e Nb.

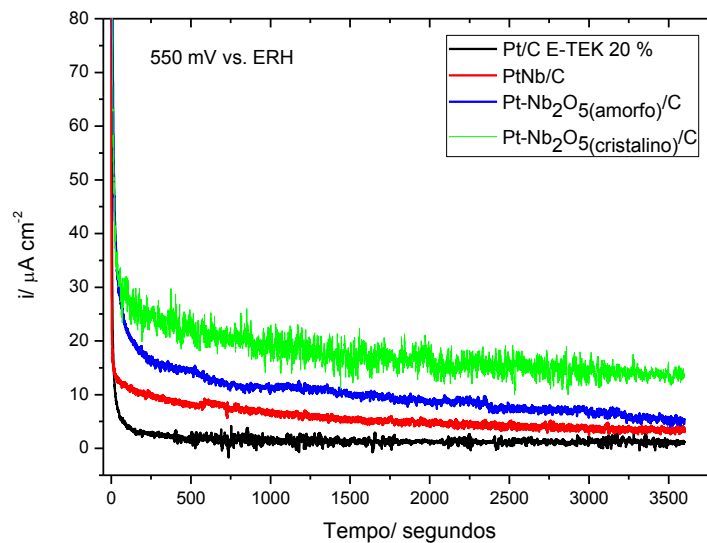


Figura 13 – Curvas de cronoamperometria para os eletrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C, a 550 mV vs. ERH, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.

Com os respectivos experimentos para cada catalisador, as densidades de corrente podem ser analisadas após 3600 segundos de polarização em um potencial de 550 mV vs. ERH. Estes resultados revelam diferenças significativas de atividade entre os materiais estudados. No entanto é interessante notar que as maiores atividades são observadas para os sistemas que têm como suporte os óxidos de nióbio. Outro fator que pode ser levado em consideração, é o fato de os experimentos de cronoamperometria na presença de metanol estarem de acordo com os resultados de voltametria de varredura linear e voltametria cíclica na presença do álcool.

Estes resultados mostram a importância da presença dos óxidos de nióbio devido a capacidade de fornecerem espécies oxigenadas. Como exposto na introdução, estas espécies favorecem a completa oxidação do metanol a CO₂ em baixos potenciais, sendo que catalisadores de Pt/C só começam a formar espécies oxigenadas em potenciais mais elevados.

4.2.4 Eletro-oxidação de etanol

Com o intuito de se avaliar os catalisadores estudados na presença de etanol, foram realizados experimentos de voltametria de varredura linear. O eletrodo de trabalho foi submetido a varreduras entre 50 e 700 mV a 1 mV s⁻¹ a fim de verificar o potencial de início

da oxidação do álcool nos diferentes materiais preparados comparando-o com o do catalisador comercial Pt/C E-TEK 20 %.

Assim como para os testes de oxidação de metanol, as curvas de voltametria de varredura linear Figura 14 mostram que nos catalisadores contendo Pt e Nb a eletro-oxidação do etanol se inicia em potenciais inferiores, enquanto que no catalisador comercial Pt/C a oxidação do álcool se inicia em potenciais um pouco mais elevados.

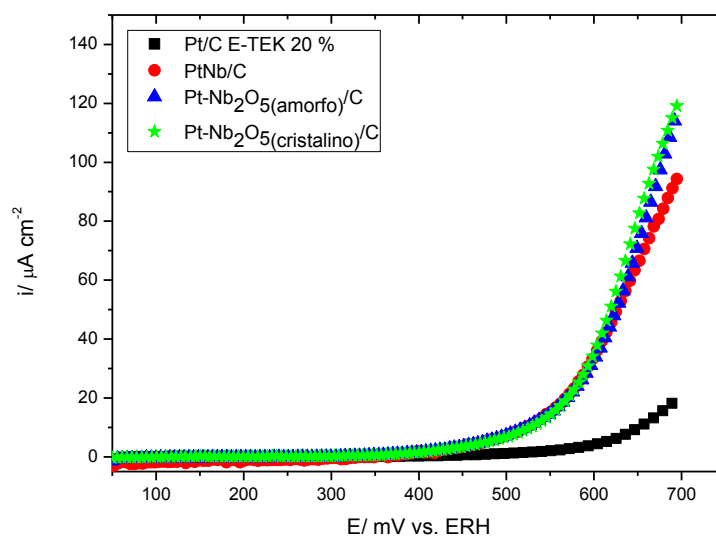


Figura 14 – Voltametrias de varredura linear para os eletrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C, a 1 mV s⁻¹, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.

Foram realizadas medidas de voltametria cíclica na presença de etanol como mostrado na Figura 15 com o objetivo de avaliar qualitativamente o desempenho dos materiais estudados frente à reação de oxidação eletroquímica do álcool. Analisando-se estes resultados verifica-se uma inibição da adsorção de hidrogênio na região entre 50 e 300 mV. Após 350 mV a oxidação do etanol se inicia gerando um pico na varredura anódica (curva I) com um máximo de densidade de corrente próximo de 850 mV.

Na varredura catódica (curva II) também se observa um pico de densidade de corrente, no entanto este pico encontra-se deslocado para menores valores de potencial e é referente à oxidação de etanol, além de espécies intermediárias formadas durante a varredura anódica.

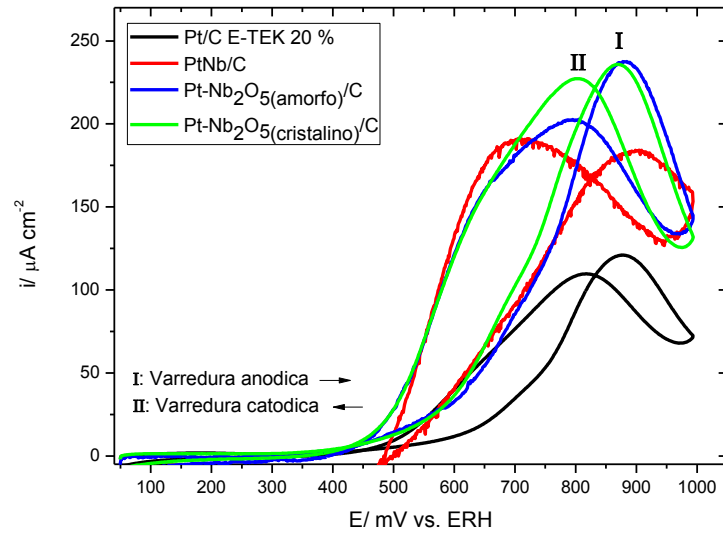


Figura 15 – Voltamogramas cíclicos na presença de etanol para os electrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C, a 5 mV s⁻¹, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.

A fim de comparar as atividades catalíticas em condições quase estacionárias, foram realizados experimentos de cronoamperometria na presença de etanol com o potencial fixado em 550 mV vs. ERH. Na Figura 16 estão apresentados os resultados de cronoamperometria para o material comercial Pt/C e para os catalisadores contendo Pt e Nb.

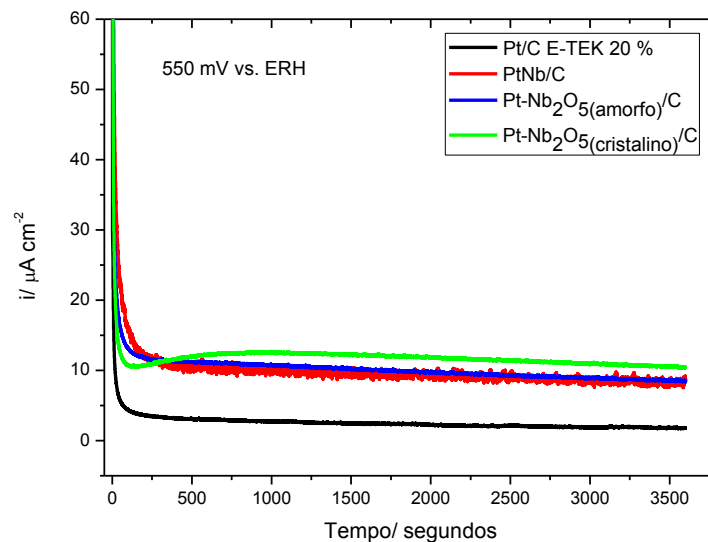


Figura 16 – Curvas de cronoamperometria para os electrocatalisadores, Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C, a 550 mV vs. ERH, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.

Estes resultados mostram claramente a maior atividade eletroquímica dos materiais contendo Nb frente à reação de oxidação de etanol em comparação com o catalisador comercial Pt/C. O material Pt-Nb₂O_{5(cristalino)}/C apresentou uma atividade um pouco maior, no entanto as atividades dos três catalisadores contendo Nb se mostraram muito próximas, o que corrobora com o comportamento observado nos resultados de voltametria de varredura linear e voltametria cíclica com etanol.

Dessa forma, acredita-se que os óxidos de nióbio favoreçam a oxidação dos intermediários adsorvidos, fornecendo espécies oxigenadas, justificando as densidades de corrente mais elevadas. Além disso mudanças nas propriedades eletrônicas da Pt causadas pelos óxidos de nióbio podem facilitar a desidrogenação do álcool.

4.2.5 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho in situ com Transformada de Fourier (FTIR)

Com o objetivo de avaliar o rendimento dos produtos da oxidação do etanol nos materiais estudados, foram realizadas medidas de FTIR in situ em vários potenciais. Verificou-se que o CO₂, acetaldeído e ácido acético são os produtos da oxidação do etanol, assim como relatado na literatura.²⁵ Nas Figuras 17, 18, 19 e 20 estão apresentados os espectros FTIR in situ para os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20 %, PtNb/C, Pt-Nb₂O_{5(amorfo)}/C e Pt-Nb₂O_{5(cristalino)}/C respectivamente, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹.

Através dos resultados de FTIR foi possível acompanhar o surgimento e a variação da intensidade das bandas de dióxido de carbono CO₂ (2343 cm⁻¹), acetaldeído (933 cm⁻¹) e ácido acético (1280 cm⁻¹). Observa-se um desenvolvimento da banda de CO₂ nos quatro conjuntos de espectros, verificando-se uma menor evolução para o catalisador comercial Pt/C. No entanto, a banda em 1280 cm⁻¹, devido ao ácido acético, que é formado a partir da oxidação de acetaldeído, também aumenta com a elevação do potencial para todos os eletrocatalisadores estudados.

É importante mencionar que a larga banda centrada em 1656 cm⁻¹ é devido à saída de água do filme fino de eletrólito entre o eletrodo de trabalho e a janela planar de SeZn do infravermelho.

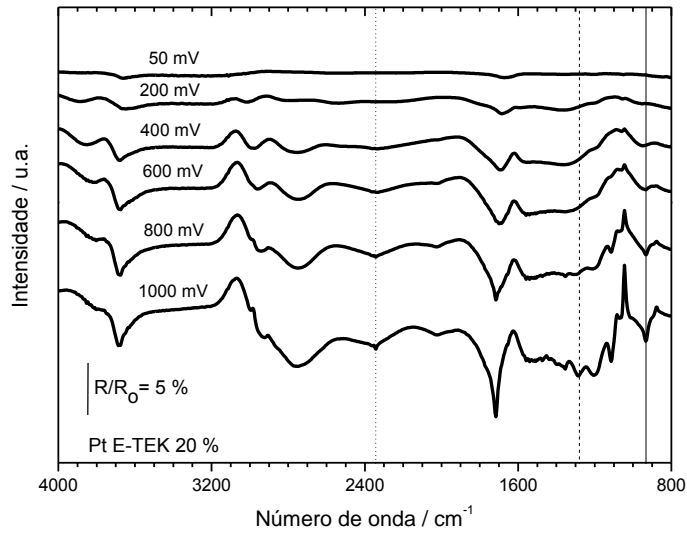


Figura 17 – Espectros FTIR in situ para o eletrocatalisador, Pt/C E-TEK 20 %, em diferentes potenciais de eletrodo, como indicado, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Espectro de referência $R_0 = 50 \text{ mV}$.

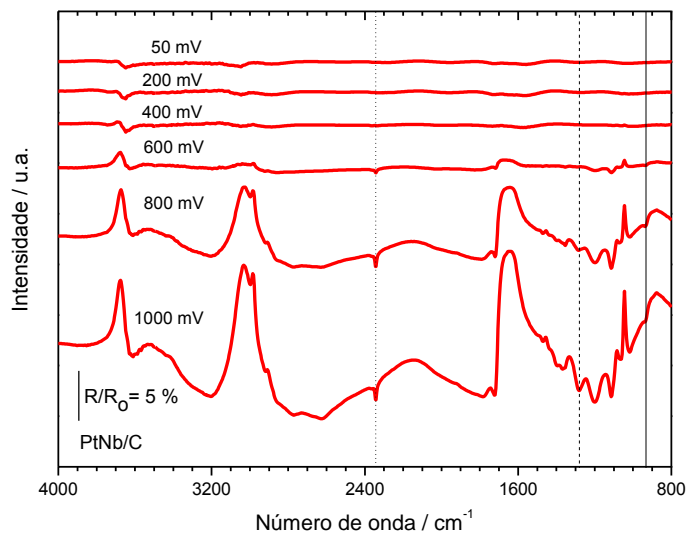


Figura 18 – Espectros FTIR in situ para o eletrocatalisador, PtNb/C, em diferentes potenciais de eletrodo, como indicado, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Espectro de referência $R_0 = 50 \text{ mV}$.

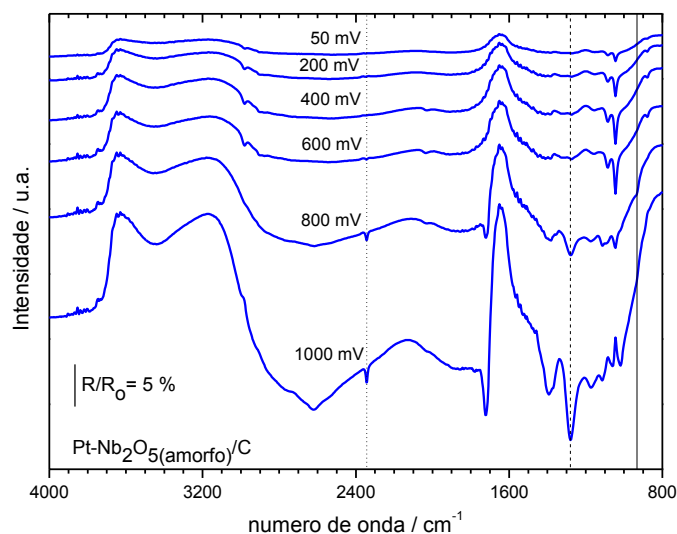


Figura 19 – Espectros FTIR in situ para o electrocatalisador, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C em diferentes potenciais de eletrodo, como indicado, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C. Espectro de referência R₀ = 50 mV.

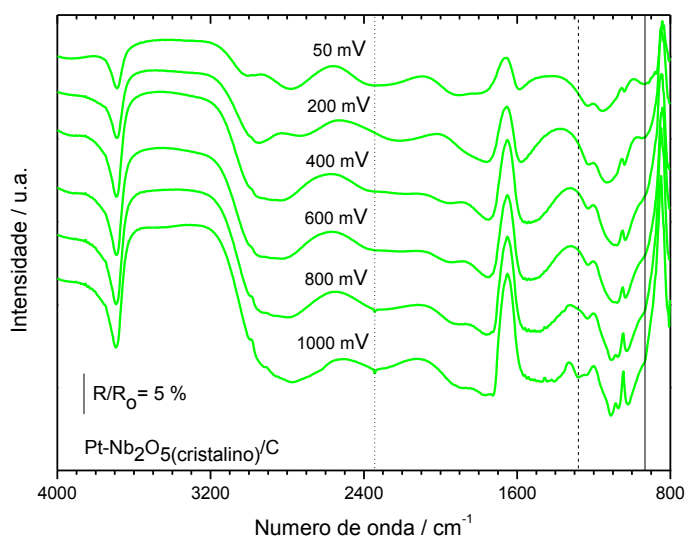


Figura 20 – Espectros FTIR in situ para o electrocatalisador, Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C em diferentes potenciais de eletrodo, como indicado, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C. Espectro de referência R₀ = 50 mV.

Em regime potencioestático (800 mV vs. ERH) foi possível determinar a evolução dos produtos formados durante a oxidação do etanol com o tempo (a cada 60 segundos) como mostrado nas Figuras 21, 22, 23 e 24. As quantidades (mol L⁻¹) das espécies CO₂, acetaldeído e ácido acético foram obtidas por meio da integração da área da banda dividida pelo coeficiente de absorção molar efetivo (mol⁻¹ L cm⁻²). Onde os coeficientes de absorção molar são 3,5 x 10⁴ para o CO₂, 2,2 x 10³ para o acetaldeído e 5,8 x 10³ para o ácido acético.⁴⁷

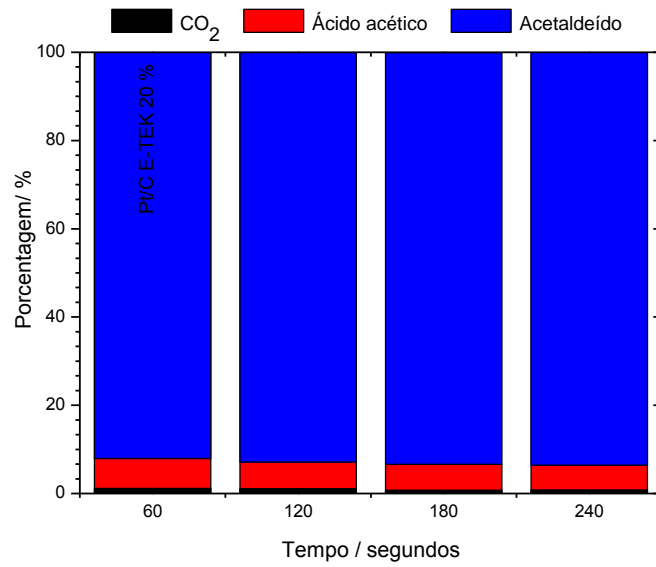


Figura 21 – Distribuição de produtos da eletro-oxidação de etanol para o electrocatalisador, Pt/C E-TEK 20 %, a 800 mV vs. ERH, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.

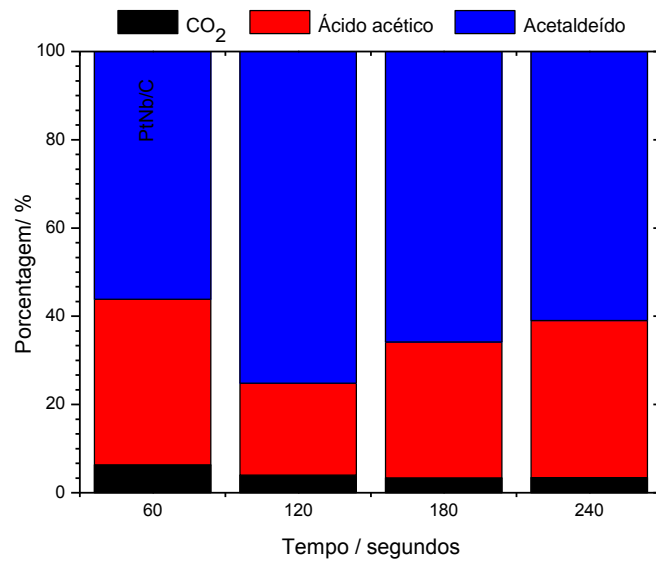


Figura 22 – Distribuição de produtos da eletro-oxidação de etanol para o electrocatalisador, PtNb/C, a 800 mV vs. ERH, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.

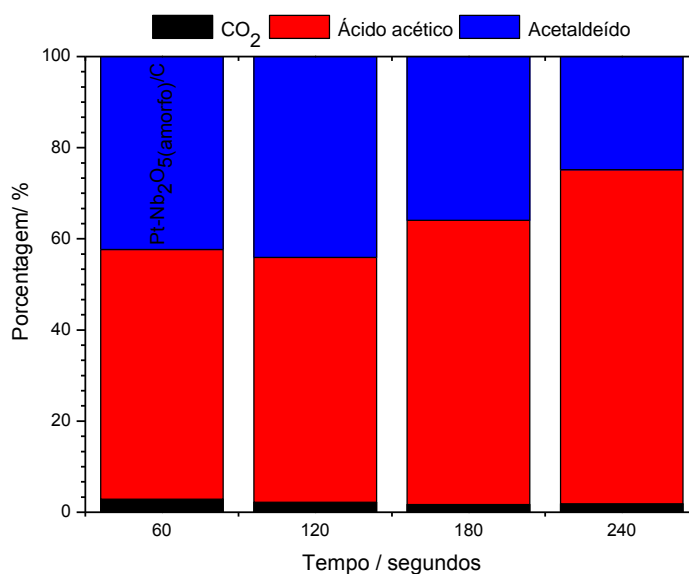


Figura 23 – Distribuição de produtos da eletro-oxidação de etanol para o eletrocatalisador, Pt-Nb₂O_{5(amorfo)}/C, a 800 mV vs. ERH, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.

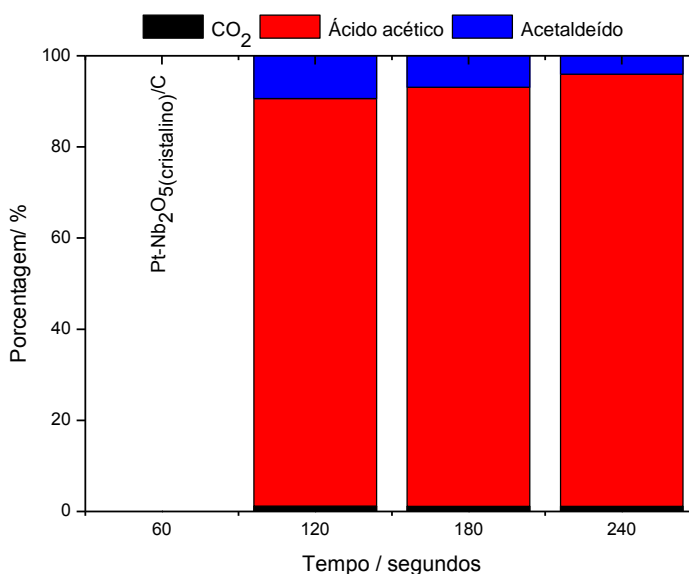


Figura 24 – Distribuição de produtos da eletro-oxidação de etanol para o eletrocatalisador, Pt-Nb₂O_{5(cristalino)}/C, a 800 mV vs. ERH, em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ a 25 °C.

Os resultados de distribuição de produtos da oxidação de etanol mostram que a melhor eficiência na conversão à CO₂ é observada para o catalisador PtNb/C. Por outro lado os materiais Pt-Nb₂O_{5(amorfo)}/C e Pt-Nb₂O_{5(cristalino)}/C levam a uma maior quantidade de ácido acético, o que justifica suas maiores atividades eletroquímicas comparados ao catalisador comercial Pt/C e ao catalisador PtNb/C que levam a formação de bastante acetaldeído.

Lembrando que a oxidação do etanol a acetaldeído leva a apenas 2 elétrons, enquanto a oxidação a ácido acético fornece 4 elétrons por molécula de etanol.

Estes resultados suportam o mecanismo no qual os óxidos de nióbio além de modificarem as propriedades eletrônicas dos átomos de Pt, também atuam como fornecedores de espécies oxigenadas que favorecem a oxidação de intermediários estáveis que são formados no curso da oxidação do etanol. No entanto não se observa um aumento significativo da eficiência na conversão do etanol a CO_2 .

4.2.6 Célula a combustível unitária

Foram realizados experimentos com a célula a combustível unitária operando a $70\text{ }^\circ\text{C}$ e $90\text{ }^\circ\text{C}$. Foram realizados testes tanto para a oxidação de metanol como mostrado nas Figuras 25 e 26 como para oxidação de etanol Figuras 27 e 28.

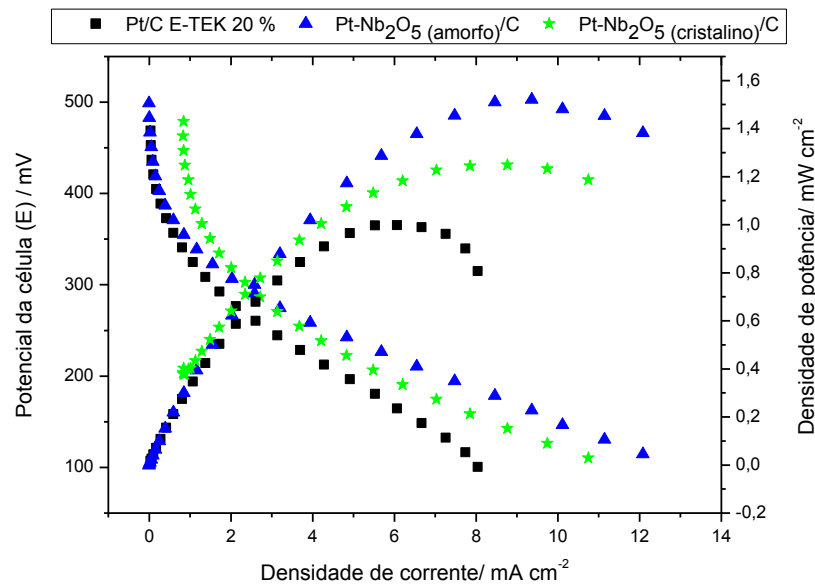


Figura 25 – Curvas de polarização e Curvas de densidade de potência a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Ânodo com os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20 %, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C e cátodo com Pt/C E-TEK 20 %. Carga de Pt $0,5\text{ mg cm}^{-2}$, com a célula alimentada com CH_3OH $0,5\text{ mol L}^{-1}$ no ânodo com fluxo de 2 mL min^{-1} e 1 atm de O_2 no cátodo com fluxo de 150 mL min^{-1} .

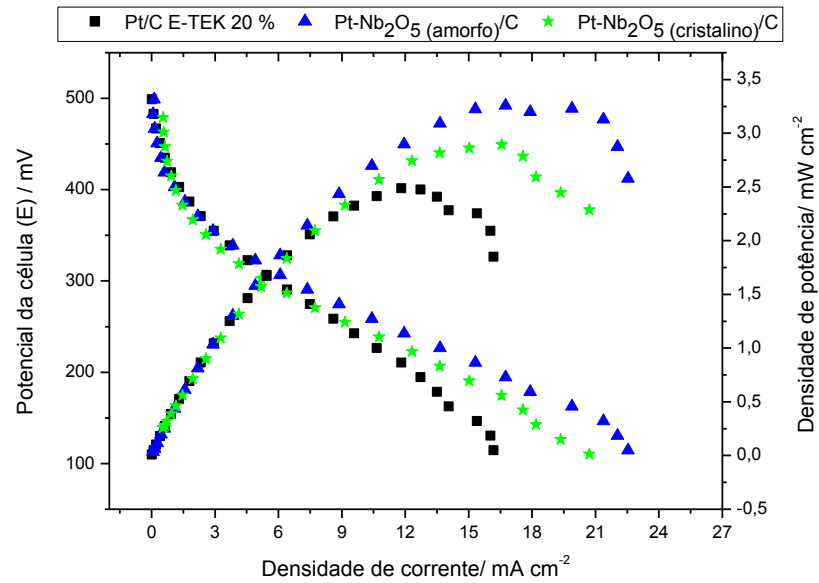


Figura 26 – Curvas de polarização e Curvas de densidade de potência a 90 °C. Ânodo com os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20 %, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C e cátodo com Pt/C E-TEK 20 %. Carga de Pt 0,5 mg cm⁻², com a célula alimentada com CH₃OH 0,5 mol L⁻¹ no ânodo com fluxo de 2 mL min⁻¹ e 3 atm de O₂ no cátodo com fluxo de 150 mL min⁻¹.

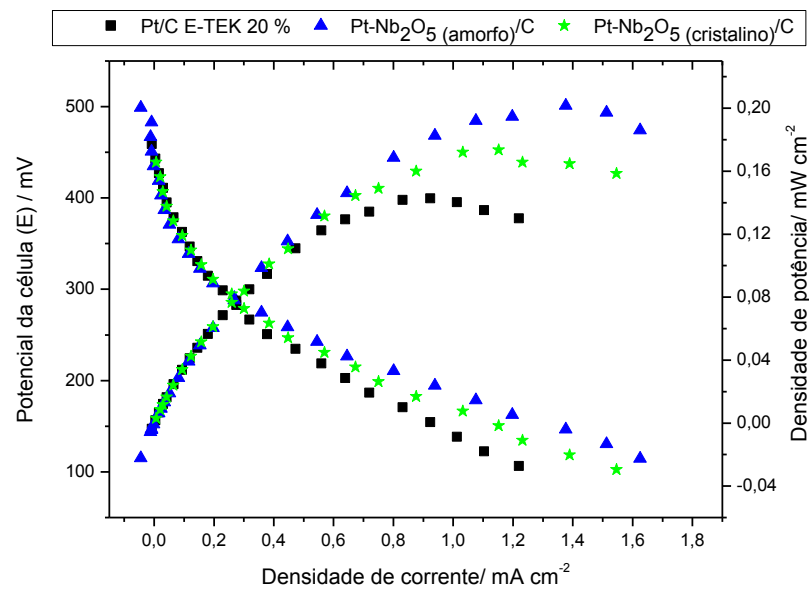


Figura 27 – Curvas de polarização e Curvas de densidade de potência a 70 °C. Ânodo com os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20 %, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C e cátodo com Pt/C E-TEK 20 %. Carga de Pt 0,5 mg cm⁻², com a célula alimentada com CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ no ânodo com fluxo de 2 mL min⁻¹ e 1 atm de O₂ no cátodo com fluxo de 150 mL min⁻¹.

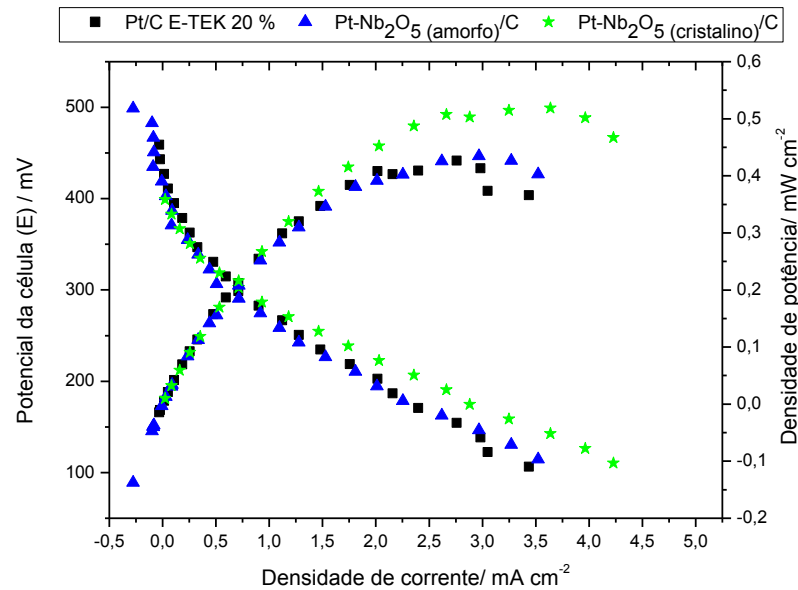


Figura 28 – Curvas de polarização e Curvas de densidade de potência a 90 °C. Ânodo com os eletrocatalisadores Pt/C E-TEK 20 %, Pt-Nb₂O₅(amorfo)/C e Pt-Nb₂O₅(cristalino)/C e cátodo com Pt/C E-TEK 20 %. Carga de Pt 0,5 mg cm⁻², com a célula alimentada com CH₃CH₂OH 0,5 mol L⁻¹ no ânodo com fluxo de 2 mL min⁻¹ e 3 atm de O₂ no cátodo com fluxo de 150 mL min⁻¹.

Os resultados obtidos mostram que há um aumento das densidades de corrente e potência com a elevação da temperatura, tanto no caso da oxidação de metanol como para a oxidação do etanol. O aumento de temperatura favorece a cinética de oxidação dos alcoóis e da redução de oxigênio, no entanto a célula a combustível de membrana trocadora de prótons está limitada a temperaturas próximas de 120 °C devido à desidratação da membrana.⁶²

Caso a membrana esteja desidratada esta perde a propriedade de transportar prótons, aumentando a resistência interna da célula a combustível e assim reduzindo a eficiência do sistema. No caso da célula que opera com álcool como combustível, essa desidratação pode ter menores proporções, uma vez que o sistema é alimentado com solução aquosa no ânodo de onde partem os prótons em direção ao cátodo.

Em alguns casos não é possível extrapolar resultados obtidos em sistemas fundamentais diretamente para sistemas práticos, principalmente devido às diferenças entre os ambientes químicos onde são realizados os experimentos. Muitas vezes um catalisador se mostra eficiente em um sistema fundamental, no entanto quando utilizado em um sistema prático o material apresenta um desempenho bastante aquém do esperado.

5 CONCLUSÕES

- » Os resultados de DRX não mostram deslocamentos dos picos referentes à adição de nióbio na estrutura fcc da Pt, indicando a não formação de liga no caso do material PtNb/C.
- » Os espectros de XAS na região de XANES sugerem que à medida que se avança a potenciais mais positivos, a Pt suportada sobre os óxidos de nióbio tem uma menor tendência a sofrer perda de densidade eletrônica na banda 5d.
- » Os dois catalisadores contendo Pt suportada sobre os óxidos de nióbio apresentaram os melhores desempenhos na oxidação eletroquímica dos alcoóis, no entanto os três materiais estudados deslocaram o pico de oxidação de CO_(ads) para menores valores de potencial em relação à Pt/C E-TEK 20 %.
- » A presença dos óxidos de nióbio favorecem de forma muito reduzida à conversão de etanol a CO₂, sendo os principais produtos da oxidação o acetaldeído e o ácido acético.
- » Na célula a combustível unitária observou-se a mesma tendência que nos estudos de camada ultrafina, no entanto deve-se considerar a complexidade do primeiro sistema em relação ao segundo, além do incremento para temperaturas mais elevadas.

REFERÊNCIAS

- 1 TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível: uma alternativa promissora para a geração de eletricidade. **Química Nova**, v. 12, n. 3, p. 268-271, 1989.
- 2 TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 664-669, 2005.
- 3 VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis. **Química Nova na Escola**, n. 15, p. 28-34, 2002.
- 4 SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. Correlação entre atividade catalítica e o tamanho de partículas de Pt/C preparados por diferentes métodos. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 75-84, 2003.
- 5 GONZALEZ, E. R. Eletrocatalise e poluição ambiental. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262-266, 2000.
- 6 OLIVEIRA NETO, A.; DIAS, R. R.; RIBEIRO, V. A.; SPINACÉ, E. V.; LINARDI, M. Eletro-oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores PtRh/C, PtSn/C e PtSnRh/C preparados pelo método da redução por álcool. **Eclética Química**, v. 31, n. 1, p. 81-86, 2006.
- 7 BURSTEIN, G. T.; BARNETT, C. J.; KUCEMAK, A. R.; WILLIAMS, K. R. Aspects of the anodic oxidation of methanol. **Catalysis Today**, v. 38, p. 425-437, 1997.
- 8 HAMNETT, A. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. **Catalysis Today**, v. 38, p. 445-457, 1997.
- 9 LIU, LI.; PU, C.; VISWANATHAN, R.; FAN, Q.; LIU, R.; SMOTKIN, E. S. Carbon supported and unsupported Pt-Ru anodes for liquid feed direct methanol fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 43, n. 24, p. 3657-3663, 1998.
- 10 GASTEIGER, H. A.; MARKOV, N.; ROSS, P. N.; CAIRNS, E. J. Methanol electrooxidation on well-characterized Pt-Ru alloys. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 46, p. 12020-12029, 1993.

- 11 KRAUSA, M.; VIELSTICH, W. Study of the electrocatalytic influence of Pt/Ru and Ru on the oxidation of residues of small organic molecular. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 379, p. 307-314, 1994.
- 12 HOSTER, H.; IWASITA, T.; BAUMGARTNER, H.; VIELSTICH, W. Pt-Ru model catalysts for anodic methanol oxidation: Influence of structure and composition on the reactivity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, p. 337-346, 2001.
- 13 LIZCANO-VALBUENA, W. H.; PAGANIN, V. A.; GONZALEZ, E. R. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt-Ru/C catalysts. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3715-3722, 2002.
- 14 LIN, W. F.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. Catalysis of CO electrooxidation at Pt, Ru and PtRu alloy. An in situ FTIR study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 3250-3257, 1999.
- 15 LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A. Estudo do efeito de tratamentos térmicos em catalisadores de PtRu/C frente à reação de oxidação de hidrogênio na presença de CO. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1256-1260, 2007.
- 16 WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms – Part I: enhancement of the oxidation of methanol on Platinum and Palladium by Gold ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 60, p. 259-266, 1975.
- 17 WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms – Part II: enhancement of the oxidation of methanol on Platinum by Ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 60, p. 267-273, 1975.
- 18 WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms – Part III: enhancement of the oxidation of carbon monoxide on Platinum by Ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 60, p. 275-283, 1975.
- 19 CHRISTOFFERSEN, E.; LIU, P.; RUBAN, A.; SKRIVER, H. L.; NORSKOV, J. K. Anode materials for low-temperature fuel cells: a density functional theory study. **Journal of Catalysis**, v. 199, n. 1, p.123-131, 2001.
- 20 LIU, P.; LOGADOTTIR, A.; NORSKOV, J. K. Modeling the electro-oxidation of CO and H₂/CO on Pt, Ru, PtRu and Pt₃Sn. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3731-3742, 2003.

21 McBREEN, J.; MUKERJEE, S. In situ X-ray absorption studies of a Pt-Ru electrocatalyst. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 10, p. 3399-3404, 1995.

22 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. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 537, n. 1, p. 21-29, 2002.

23 IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3663-3674, 2003.

24 LAMY, C.; LIMA, A.; LERUN, V.; DELINE, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, p. 283-296, 2002.

25 LIMA, F. H. B.; GONZALEZ, E. R. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Ru-Rh nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 2963-2971, 2008.

26 OLIVEIRA NETO, A.; GIZ, M. J.; PEREZ, J.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area carbon. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 149, n. 3, p. 272-279, 2002.

27 VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, p. 81-89, 2004.

28 ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LAMY, C.; L'ÉGER, J. M. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes. **Journal of Power Sources**, v. 158, p. 18-24, 2006.

29 VIGIER, F.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M.; LAMY, C. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell. **Topics in Catalysis**, v. 40, p. 111-121, 2006.

30 COLMATI, F.; ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn electrocatalysts. **Journal of Power Sources**, v. 157, p. 98-103, 2006.

- 31 MELLO, R. L. S.; MATTOS-COSTA, F. I.; VILLULAS, H. M.; BULHÕES, L. O. Preparation and electrochemical characterization of Pt nanoparticles dispersed on niobium oxide. **Eclética Química**, v. 28, n. 2, p. 69-76, 2003.
- 32 SASAKI, K.; ADZIC, R. R. Monolayer-level Ru – and NbO₂ – supported platinum electrocatalysts for methanol oxidation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 155, n. 2, p. 180-186, 2008.
- 33 SASAKI, K.; ZHANG, L.; ADZIC, R. R. Niobium oxide-supported platinum ultra-low amount electrocatalysts for oxygen reduction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, p. 159-167, 2008.
- 34 KONOPKA, D. A.; LI, M.; ARTYUSHKOVA, K.; MARINKOVIC, N.; SASAKI, K.; ADZIC, R.; WARD, T. L.; ATANASSOV, P. Platinum supported on NbRu_yO_z as electrocatalyst for ethanol oxidation in acid and alkaline fuel cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 3043-3056, 2011.
- 35 BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Balanco Mineral Brasileiro**. Brasília, DNPM, 2001, p. 1-17.
- 36 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. **Electrochemistry Communications**, v. 2, n. 4, p. 222-225, 2000.
- 37 XIONG, L.; KANNAN, A. M.; MANTHIRAM, A. Pt-M (M = Fe, Co, Ni and Cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 4, p. 898-903, 2002.
- 38 MASCARENHAS, Y. P.; PINHEIRO, J. M. V. **Programa para cálculo de parâmetro de rede pelo método de mínimos quadrados**. São Carlos: SBPC, 1985. Programa de computador.
- 39 MANSOUR, A. N.; COOK, J. W.; SAYERS, D. E. Quantitative technique for the determination of the number of unoccupied d-electron states in a platinum catalyst using the L_{2,3} X-ray absorption edge spectra. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 11, p. 2330-2334, 1984.
- 40 RUSSELL, A. E.; ROSE, A. X-ray absorption spectroscopy of low temperature fuel cell catalysts. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4613-4635, 2004.

41 McBREEN, J.; OGRADY, W. E.; PANDYA, K. I.; HOFFMAN, R. W.; SAYERS, D. E. EXAFS study of the nickel-oxide electrode. **Langmuir**, v. 3, n. 3, p. 428-433, 1987.

42 RESSLER, T. WinXAS: A new software package not only for the analysis of energy-dispersive XAS data. Part 1. **Journal of Physical IV**, v. 7, p. 269-270, 1997.

43 PANDYA, K. I.; ROFFMAN, R. W.; MCBREEN, J.; GRADY, W. E. O'. In situ x-ray absorption spectroscopic studies of nickel-oxide electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, p. 383-388, 1990.

44 ZON, J. B. A. D. VAN.; KONINGSBERGER, D. C.; VAN'TBLIK, H. F. J.; SAYERS, D. E. An EXAFS study of the structure of the metal-support inter-face in highly dispersed Rh/Al₂O₅ catalysts. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 82, p. 5742-5754, 1985.

45 SCHMIDT, T. J.; GASTEIGER, H. A.; STAB, G. D.; URBAN, P. M.; KOLB, D. M.; BEHM, R. J. Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 145, n. 7, p. 2354-2358, 1998.

46 IWASITA, T.; NART, F. C. In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces. **Progress in Surface Science**, v. 55, n. 4, p. 271-340, 1997.

47 GAO, P.; CHANG, S. C.; ZHOU, Z.; WEAVER, M. J. Electrooxidation pathways of simple alcohols at platinum in pure nonaqueous and concentrated aqueous environments as studied by real-time FTIR spectroscopy. **Journal of the Electroanalytical Chemistry**, v. 212, p. 161-178, 1989.

48 PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, n. 3, p. 297-304, 1996.

49 ANTOLINI, E.; PASSOS, R. R.; TICIANELLI, E. A. Electrocatalysis of oxygen reduction on a carbon supported platinum-vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 263-270, 2002.

50 TRIPATHI, S. N.; BHARADWAJ, S. R.; DHARWADKAR, S. R. The Nb-Pt (Niobium-Platinum) System. **Journal of Phase Equilibria**, v. 16, n. 5, p. 465-470, 1995.

- 51 McBREEN, 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 of the Electrochemical Society**, v. 42, n. 5, p. 1409-1421, 1995.
- 52 SHUKLA, A. K.; RAMAN, R. K.; CHOUDHURY, N. A.; PRIOLKAR, K. R.; SAREDE, P. R.; EMURA, S.; KUMASHIRO, R. Carbon-supported Pt-Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, p. 181-190, 2004.
- 53 SOUSA JUNIOR, R.; COLMATI, F.; CIAPINA, E.; GONZALEZ, E. R. An analysis of X-ray absorption spectra in the XANES region of platinum-based electrocatalysts for low-temperature fuel cell. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, p. 1549-1557, 2007.
- 54 KONINGSBERGER, D. C.; MOJET, B. L.; VAN DORSSSEN, G. E.; RAMAKER, D. E. XAFS spectroscopy: fundamental principles and data analysis. **Topics in Catalysis**, v. 10, p. 143-155, 2000.
- 55 MUKERJEE, S.; McBREEN, J. Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon supported Pt electrocatalysts: An in situ XAS investigation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 448, n. 2, p. 163-171, 1998.
- 56 BAZIN, D. C.; SAYERS, D. A.; REHR, J. J. Comparison between x-ray absorption spectroscopy, anomalous wide angle x-ray scattering, anomalous small angle x-ray scattering, and diffraction anomalous fine structure techniques applied to nanometer-scale metallic clusters. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 51, p. 11040-11050, 1997.
- 57 BAZIN, D. C. BAZIN, D. Solid state concepts to understand catalysis using nanoscale metallic particles. **Topics in Catalysis**, v. 18, p. 79-84, 2002.
- 58 SANTOS, V. P.; FILHO, G. T. Correlação entre a estrutura atômica superficial e processo de adsorção e dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt (111), Pt (100) e Pt (110). **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 856-863, 2001.
- 59 CAMARA, G. A.; GOMES, J. F.; BERGAMASKI, K.; TEIXEIRA-NETO, E.; NART, F. C. CO electrooxidation on Pt nanoparticles in acidic solution: A FTIRS and DEMS study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 617, p. 171-178, 2008.
- 60 MARKOVIC, N.; ROSS, P. N. The effect of specific adsorption of ion and underpotential deposition of copper on the electro-oxidation of methanol on platinum single-crystal surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 330, p. 499-520, 1992.

61 SOBKOWSKI, J.; FRANASZCZUK, K.; DOBROWOLSKA, K. Effect of anions and pH on the adsorption and oxidation of methanol on a platinum electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 330, p. 529-540, 1992.

62 PASSOS, R. R.; TICIANELLI, E. A. Effect of the operational conditions on the membrane and electrode properties of a polymer electrolyte fuel cell. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 4, p. 438-489, 2002.