

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE PLATINA
METÁLICA PREPARADOS UTILIZANDO O MÉTODO DOS
PRECURSORES POLIMÉRICOS**

RENATO GARCIA DE FREITAS SOBRINHO *

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA (área FÍSICO QUÍMICA).

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza

* Bolsista FAPESP

SÃO CARLOS – SP

2006

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

F866pc

Freitas Sobrinho, Renato Garcia de.

Preparação e caracterização de filmes de platina metálica preparados utilizando o método dos precursores poliméricos / Renato Garcia de Freitas Sobrinho. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

122 f.

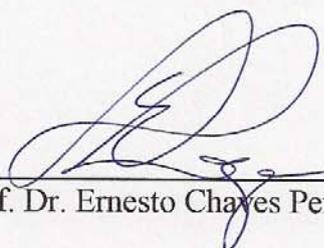
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Eletrocatalise. 2. Método dos precursores poliméricos.
3. Eletrodos de platina. I. Título.

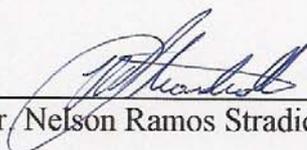
CDD: 541.395 (20ª)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado

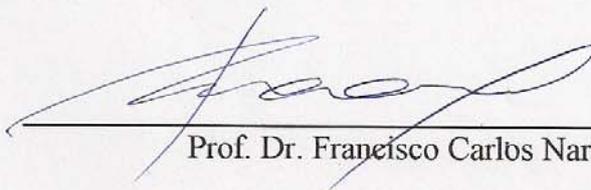
*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou o
exame de dissertação de mestrado do candidato Renato Garcia de Freitas
Sobrinho realizado em 03 de fevereiro de 2006:*



Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza



Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto



Prof. Dr. Francisco Carlos Nart

“Qual o absurdo de hoje, será a realidade de amanhã?”

Carl Sagan

*Agradeço a Deus,
Pela etapa iniciada a cada dia,
Pela saúde...e alegria! ! !*

Aos meus pais Joana D'arc e Sérgio

Os primeiros a me orientar

Por sempre acreditarem em mim,

Pelo amor, carinho e incentivo,

Compreendendo minha ausência nos almoços de domingo

Ao meu irmão Serginho...Sempre orgulhoso de mim,

Com uma palavra confortante e amorosa

Ao meu tio Ary e minha avó Maria,

Pilastras na construção e união sólida de uma família

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira, não só pelo meu crescimento pessoal e científico me ajudando no alicerce das teorias e técnicas, bem como pela amizade, confiança e conselhos que nunca serão esquecidos.

Ao Prof. Dr. Luis O. Sousa Bulhões por ter me apresentado ao meu orientador.

Aos Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine, Luis Carlos Gomide Freitas e Lúcia Helena Mascaro que tanto contribuíram para a minha formação acadêmica.

Ao Robson T. S. O. Júnior e Mauro C. Santos que contribuíram notoriamente para a realização deste trabalho tanto no âmbito profissional com discussões científicas edificantes como pela amizade compartilhada.

Aos membros da banca, por dedicarem parte do seu tempo a este trabalho.

Às secretárias da Pós, sempre cordiais e disposta a ajudar.

Aos caros amigos que tantas noites passamos estudando e trabalhando: Leandro A. Pocrifka, Luis F. P. Q. Marchesi e Alexandro M. Zimmer, sempre presentes no que fosse preciso dentro e fora do laboratório.

Aos colegas do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC): Franciele, Cris Pontes, Maurinho, Sherlan, Roberto, Vitor Solimossi, Rodrigo Maracajá, Rodrigo Biscoaro, Márcia, Janaína, César, Cris Gonçalves, Mercedes Carrizo, Adriane, Erlon, Aline, Murilo, Bidu, Fábio Simões, Flora, Elvira, Paola, Fernando, Valéria, Chico, Kênia e Luciana.

Aos técnicos Ademir e Adilson, pela disponibilidade em sempre ajudar no que fosse necessário para a realização deste trabalho.

Aos amigos do LIEC – Cerâmica que contribuíram neste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Química Computacional: Eduardo Franca e Osmair V. Oliveira pelo companheirismo e amizade desde a UFU.

À todos os amigos feitos na USP, UFSCar e aos que ficaram na UFU.

Aos mais que amigos Marc e Ale, junto dos quais construí um lar com muita alegria, músicas e filmes...fazendo todos estes dias serem inesquecíveis.

À todos amigos das kitnets, inclusive nosso cachorro mentira, que me acolheram com muito carinho e companheirismo.

À FAPESP pela bolsa concedida.

RESUMO

Neste trabalho, apresenta-se a preparação e a caracterização de eletrodos de Pt depositados sobre Ti, obtidos usando o método dos precursores poliméricos. Esta rota é baseada na dissolução de ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e ácido cítrico em etileno glicol em diferentes razões molares. Com o objetivo de se medir o efeito das variáveis de preparação em relação as áreas eletroativas, foi usado um planejamento fatorial 2^3 . Observamos a formação de um filme de Pt metálica, o que não é comum neste procedimento de síntese. A análise de difração de raios-X mostrou a presença de picos característicos de Pt. Além disso, foi observado a presença do plano cristalino 420 em maior quantidade em comparação com a Pt bulk, o que indica orientação do depósito.

O perfil voltamétrico dos eletrodos de Ti/Pt e Pt bulk foram idênticos. O comportamento eletrocatalítico para a oxidação de metanol sobre Ti/Pt apresentou um aumento na densidade de corrente de pico da ordem de 165,5 % comparado com a Pt bulk. Por outro lado, a densidade de corrente de pico para eletro-oxidação de etanol é menor em eletrodos Ti/Pt quando comparados com Pt bulk. Apesar disso, início do processo é deslocado 0,11V para potenciais mais negativos.

Em uma segunda etapa, preparou-se eletrodos do tipo $\text{Ti/RuO}_{2(x)}\text{Pt}_{(1-x)}$ com o objetivo de se estudar a atividade catalítica destes em função da composição. Experimentos eletroquímicos mostraram que para a eletro-oxidação de metanol, eletrodos contendo 87,5 mol % de RuO_2 apresentam maior atividade catalítica em comparação com eletrodos Ti/Pt.

ABSTRACT

In this work we present the preparation and characterization of Pt electrodes deposited onto Ti, obtained by the polymeric precursor method. This route is based on the dissolution of hexachloride platinum acid ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and citric acid in ethylene glycol at different molar ratios. In order to measure the effect of the preparation variables on the electrode surface areas a factorial design 2^3 was used. We observed the formation of a Pt metallic film, which is uncommon using this procedure. The X-ray diffraction analysis showed the presence of Pt pattern peaks. Besides, it was observed the presence of the 420 plane in a higher intensity compared to bulk Pt, this indicate orientation.

The voltametric profile of Ti/Pt and Pt bulk was the same. The electrocatalytical behavior for methanol oxidation in Ti/Pt showed an enhancement of the oxidation current density peak, which increased by 165,5% compared to bulk Pt. Otherwise, the current density peak for ethanol oxidation on Ti/Pt is smaller than on Pt. But in this case the reaction starts 0.11 V more negative than the same process on the bulk Pt.

In a second stage, $\text{Ti/RuO}_{2(x)}\text{Pt}_{(1-x)}$ electrodes were prepared to study the electrocatalytical behavior of the system. Electrochemical experiments showed that the catalytic activity of the mixed electrodes with 87.5 mol % of RuO_2 toward methanol oxidation is higher than Ti/Pt.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Algumas propriedades físicas dos metais nobres	1
Tabela 1.2 – Níveis e variáveis utilizados na preparação do planejamento fatorial 2^3 que tem como resposta a área superficial de um óxido	21
Tabela 1.3 – Experimentos de um planejamento fatorial 2^3 com os níveis oriundos das respectivas variáveis em dois níveis distintos relativos ao estudo da área superficial de um óxido	21
Tabela 3.1 – Níveis e variáveis utilizados na preparação do planejamento fatorial 2^3 para estudo da área eletroativa de eletrodos de Ti/Pt	33
Tabela 3.2 – Composição molar das resinas preparadas pela permutação das variáveis Pt:AC e AC:EG nos níveis inferior e superior	33
Tabela 3.3 – Experimentos de um planejamento fatorial 2^3 com os níveis oriundos das respectivas variáveis em dois níveis distintos	34
Tabela 4.1 – Experimentos de um planejamento fatorial 2^3 com os níveis oriundos das respectivas variáveis e as áreas eletroativas médias	48
Tabela 4.2 – Respective valores de variância para cada duplicata de experimentos	51
Tabela 4.3 – Dados originais e aplicando-se a transformada $\log(x)$	54
Tabela 4.4 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 e seus erros padrão em (%) no espaço transformado	55
Tabela 4.5 – Índices de Miller presentes em eletrodos de Ti/Pt em suas respectivas posições de 2θ	60

Tabela 4.6 – Relações de intensidade entre os picos de face cristalina 200 e 420	61
Tabela 4.7 – Valor das espessuras (μm) dos eletrodos Ti/Pt preparados a partir de três camadas das resinas 1 e 4	70
Tabela 4.8 – Rugosidade média quadrática do substrato de Ti e do eletrodo Ti/Pt - 8 preparado com três camadas da resina 4 e tratado termicamente a 600 °C	74
Tabela 4.9 - Tamanho médio de cristalito para os eletrodos Ti/RuO _{2(x)} Pt _(1-x)	97
Tabela 4.10 – Variação da RMS dos eletrodos de Ti/RuO _{2(x)} Pt _(1-x) comparado a Pt bulk	100
Tabela 4.11 - Áreas eletroativas dos eletrodos calculadas pelo par redox ferri-ferro cianeto de potássio	102

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1** – Representação esquemática para o conversor catalítico de automóvel que oxida CO, hidrocarbonetos e reduz nitrogênio e óxidos de enxofre. O catalisador de metal é suportado sobre uma cerâmica que é mais robusta nessa aplicação do que um leito de partículas soltas **3**
- Figura 1.2** – Campos de atuação da eletrocatalise heterogênea. Geração de eletricidade e produção química são duas grandes áreas diretamente ligadas à pesquisa **5**
- Figura 1.3** – (a) Contorno dos orbitais de valência de uma molécula de CO. As setas indicam a localização dos núcleos de C e O Os orbitais 4σ , 5σ e π são ocupados e os orbitais 2π são desocupados. (b) Esquema de adsorção do CO numa superfície metálica de acordo como o modelo de doação-retrodoação sendo que em (1) são mostrados os orbitais que estabilizam a adsorção e em (2) são ilustrados os orbitais que não exercem um papel importante na ligação. (c) Esquema para a interação CO-metal de transição **14**
- Figura 1.4** – Mecanismo de formação de óxidos através do método dos precursores poliméricos **18**
- Figura 1.5** – Representação esquemática das posições ocupadas pelos 8 valores médios de cada experimento proposto no planejamento fatorial 2^3 **24**
- Figura 1.6** – Interpretação geométrica dos efeitos principais no planejamento 2^3 **25**
- Figura 1.7** – Interpretação geométrica dos efeitos de interação no planejamento 2^3 **25**

Figura 3.1 - Fluxograma da preparação de eletrodos de Ti/Pt pelo método de Pechini	29
Figura 3.2 - Fluxograma da preparação de eletrodos de Ti/RuO _{2(x)} Pt _(1-x) pelo método dos precursores poliméricos	30
Figura 3.3 – Célula eletroquímica convencional de três eletrodos	31
Figura 3.4 - Determinação da área eletroativa através de curvas voltamétricas em eletrodos de Ti/Pt	35
Figura 3.5 - Esquema ilustrativo do funcionamento de um microscópio de força atômica	39
Figura 3.6 – Variação do potencial aplicado com o tempo em voltametria cíclica, mostrando o potencial inicial, E _i , o potencial final, E _f , os potenciais máximos, E _{max} , e mínimo, E _{min} . A velocidade de varredura $ dE / dt = \nu$	41
Figura 4.1 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Ti/Pt tratados termicamente a 600 °C e preparados com 3 camadas da resina 4. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. T = 25 °C	43
Figura 4.2 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Ti/Pt preparados por 3 camadas e tratados termicamente à 300 e 600 °C em H ₂ SO ₄ 0,1M. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. a) Resina 1, b) Resina 2, c) Resina 3 e d) Resina 4. T = 25 °C	47
Figura 4.3 – Diagrama para interpretação dos resultados obtidos no planejamento fatorial 2 ³ . As respostas no vértice do cubo são as médias das áreas eletroativas dos eletrodos de Ti/Pt	49
Figura 4.4 – Difratoograma de um eletrodo de Pt bulk	56
Figura 4.5 – Difratoogramas dos eletrodos de Ti/Pt preparados por 3 camadas das resinas: (1) 1:8:32. \diamond Pt. ___ 300 °C e ___ 600 °C	57

- Figura 4.6** – Difractogramas dos eletrodos de Ti/Pt preparados por 3 camadas das resinas: (2) 1:12:48. \diamond Pt. ___ 300 °C e ___ 600 °C **58**
- Figura 4.7** – Difractogramas dos eletrodos de Ti/Pt preparados por 3 camadas das resinas: (3) 1:8:64. \diamond Pt. ___ 300 °C e ___ 600 °C **59**
- Figura 4.8** – Difractogramas dos eletrodos de Ti/Pt preparados por 3 camadas das resinas: (4) 1:12:96. \diamond Pt. ___ 300 °C e ___ 600 °C **59**
- Figura 4.9** - Difractogramas dos eletrodos de Ti/Pt tratados termicamente a 300 (a) e 600 °C (b) preparados por 3 camadas **62**
- Figura 4.10** – Diagrama para interpretação dos resultados obtidos no planejamento fatorial 2^3 . As respostas no vértice do cubo são os tamanhos dos cristalitos referentes à $2\theta = 46.243^0$ (200) **64**
- Figura 4.11** – Variação do tamanho do cristalito referente à $2\theta = 46.243^0$ (200) obtido de difratogramas dos eletrodos de Ti/Pt tratados termicamente a 300 e 600 °C preparados por 3 camadas **65**
- Figura 4.12** – Variação da distância interplanar referente à $hkl = 200$ da Pt, obtido nos difratogramas dos eletrodos de Ti/Pt tratados termicamente a 300 e 600 °C pelas 4 resinas **66**
- Figura 4.13** - Micrografia do substrato de Ti jateado e tratado em ácido oxálico a quente. 3000 X **67**
- FIGURA 4.14** - Micrografias dos eletrodos de Ti/Pt preparados a partir de distintas resinas precursoras a 300 ou 600 °C. R1, R2, R3 e R4: Resina 1 (1:8:32), Resina 2 (1:12:48), Resina 3 (1:8:64) e Resina 4 (1:12:96) respectivamente. 3000 X **69**
- FIGURA 4.15** - Micrografias dos eletrodos de Ti/Pt preparados a partir de distintas resinas precursoras e temperaturas. R1, R2, R3 e R4: Resina 1 (1:8:32), Resina 2 (1:12:48), Resina 3 (1:8:64) e Resina 4 **71**

(1:12:96) respectivamente. 3000 X

- Figura 4.16** – Imagens tridimensionais de microscopia de força atômica. a) Ti jateado b) Ti/Pt, 3 camadas, solução precursora 1:12:96 (Pt:AC:EG), tratados termicamente a 600 °C **73**
- Figura 4.17** - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Ti/Pt preparados por 3 camadas da resina 4 e tratados termicamente à 600 °C. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. 0,1M HClO₄. T = 25 °C **75**
- Figura 4.18** - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt bulk, Ti/Pt – 8 e Nb/Pt preparado por 3 camadas da resina 4 e tratado termicamente à 300 °C. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. HClO₄ 0,1M. T = 25 °C **77**
- Figura 4.19** – Perfil voltamétrico da oxidação eletroquímica de metanol 0,5M em meio de HClO₄ 0,1M sobre Pt e Ti/Pt - 8. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e T = 25 °C **79**
- Figura 4.20** - Perfil voltamétrico da oxidação eletroquímica de metanol 0,5M em meio de HClO₄ 0,1M sobre Ti/Pt - 8. $v = 20, 50$ e 100 mV s^{-1} . T = 25 °C **81**
- Figura 4.21** - Perfil cronoamperométrico da oxidação eletroquímica de metanol 0,5M em HClO₄ 0,1M em Pt e Ti/Pt - 8. $E_{ox} = 0,6\text{V}$. t = 15min **82**
- Figura 4.22** - Perfil cronoamperométrico da oxidação eletroquímica em diferentes potenciais. Ti/Pt - 8. $E_{ox} = 0,5, 0,55$ e $0,6\text{V}$. t = 15min. Metanol 0,5M em HClO₄ 0,1M. T = 25°C **83**
- Figura 4.23** - Perfil voltamétrico da oxidação eletroquímica de metanol 0,5M à $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ em meio de HClO₄ 0,1M sobre Pt, Ti/Pt - 8 e Nb/Pt. T = 25 °C **85**
- Figura 4.24** - Perfil voltamétrico da oxidação eletroquímica de **86**

metanol 0,5M à $v=20 \text{ mV s}^{-1}$ em meio de HClO_4 0,1M sobre 8 eletrodos de Ti/Pt e Pt bulk. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Figura 4.25 – Diagrama para interpretação dos resultados obtidos para os 8 eletrodos Ti/Pt. Os valores no vértice do cubo são: a) densidade de corrente de pico e b) potencial de pico **87**

Figura 4.26 – Perfil voltamétrico da oxidação eletroquímica de etanol 0,5M em meio de HClO_4 0,1M sobre Pt e Ti/Pt. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **88**

Figura 4.27 - Perfil cronoamperométrico da oxidação eletroquímica de etanol 0,5M em HClO_4 0,1M em Pt e Ti/Pt - 8. $E_{ox} = 0,5\text{V}$. $t = 15\text{min}$ **90**

Figura 4.28 – Perfil cronoamperométrico da oxidação eletroquímica em diferentes potenciais. Ti/Pt - 8. $E_{ox} = 0,5, 0,55$ e $0,6\text{V}$. $t = 15\text{min}$. Etanol 0,5M em HClO_4 0,1M. $T = 25^\circ\text{C}$ **91**

Figura 4.29 – Perfil voltamétrico da oxidação eletroquímica de: a) ácido fórmico 0,1M e b) formaldeído 0,1M em meio de HClO_4 0,1M sobre Pt, Ti/Pt - 1 e 8. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **93**

Figura 4.30 - Análise por difração de raios-X dos eletrocatalisadores de Pt-RuO₂ depositados sobre Ti pelo método de Pechini **96**

Figura 4.31 - Imagens tri-dimensionais de microscopia de força atômica dos substratos: a) Ti, b) RuO₂, c) RuO₂/Pt (87,5:12,5), d) RuO₂/Pt (75:25), e) RuO₂/Pt (50:50), f) RuO₂/Pt (25:75) e g) Pt bulk **99**

Figura 4.32 - Voltamogramas cíclicos de caracterização dos eletrodos Ti/RuO_{2(x)}Pt_(1-x) em HClO_4 0,1M. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ **103**

Figura 4.33 - Voltamograma cíclico de oxidação metanol 0,5M em HClO_4 0,1M à 50 mV s^{-1} . a) Ti/RuO_{2(x)}Pt_(1-x) e b) Ti/Pt - 8 e Ti/RuO_{2(x)}Pt_(1-x) (87,5:12,5) **105**

Figura 4.34 - Cronoamperometria de oxidação metanol 0,5M em **109**
HClO₄ 0,1M. E_{ox} = 0,5 V. Eletrodos de Ti/RuO_{2(x)}Pt_(1-x) e Ti/Pt - 8

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	1
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – PLATINA	1
1.2 - ELETROCATÁLISE	4
1.2.1 – ELETRO-OXIDAÇÃO DO METANOL	8
1.2.2 – ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL	11
1.2.3 - CO ADSORVIDO	12
1.3 - MÉTODOS DE PREPARAÇÃO	15
1.3.1– MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS	16
1.4 – QUIMIOMETRIA	19
1.4.1 – PLANEJAMENTO FATORIAL	20
CAPÍTULO II	26
CAPÍTULO III	27
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES	27
3.2 – PREPARAÇÃO DAS RESINAS	27
3.3 – ELETRODOS	28
3.3.1 – TRATAMENTO DO SUBSTRATO	28
3.3.2 – OBTENÇÃO DO ELETRODO DE Ti/Pt	28
3.3.3 – OBTENÇÃO DO ELETRODO DE $Ti/RuO_{2(x)}Pt_{(1-x)}$	29
3.3.4 – ELETRODOS AUXILIAR E DE REFÊRENCIA	31
3.4 – CÉLULA ELETROQUÍMICA	31
3.5 – A TÉCNICA DE PLANEJAMENTO FATORIAL COMO FERRAMENTO NO CONTROLE DA ÁREA ELETROATIVA DOS ELETRODO DE Ti/Pt	32
3.6 – DETERMINAÇÃO DA ÁREA ELETROATIVA	34
3.7 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	36
3.7.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	36
3.7.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	37
3.7.3 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	38
3.7.4 – VOLTAMETRIA CÍCLICA	40

CAPÍTULO IV	42
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1 – <i>PERFIL VOLTAMÉTRICO DA PLATINA</i>	42
4.1.2 – <i>OBTENÇÃO DAS RESPOSTAS DO PLANEJAMENTO FATORIAL</i>	46
4.2 – <i>ESTUDO DA ÁREA ELETROATIVA DO ELETRODO Ti/Pt USANDO PLANEJAMENTO FATORIAL</i>	48
4.3 – <i>CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE Ti/Pt</i>	56
4.3.1 – <i>DIFRAÇÃO DE RAIOS – X</i>	56
4.3.2 – <i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</i>	67
4.3.3 – <i>MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)</i>	72
4.4 – <i>ENVELHECIMENTO DA RESINA</i>	74
4.5 – <i>PREPARAÇÃO DE FILMES DE Pt SOBRE Nb</i>	75
4.6 – <i>ELETRO-OXIDAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS</i>	78
4.6.1 – <i>ELETRO-OXIDAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS SOBRE Ti/Pt</i>	78
4.6.1.1 – <i>ELETRO-OXIDAÇÃO DE METANOL</i>	78
4.6.1.1.1 – <i>ELETRO-OXIDAÇÃO DE METANOL EM TODOS OS ELETRODOS DE Ti/Pt</i>	85
4.6.1.2 – <i>ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL</i>	88
4.6.1.3 – <i>ELETRO-OXIDAÇÃO DE ÁCIDO FORMICO E FORMALDEIDO SOBRE ELETRODOS DE Ti/Pt</i>	92
4.7 – <i>PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E OXIDAÇÃO DE PEQUENAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS SOBRE ELETRODOS DE Ti/RuO_{2(x)}Pt_(1-x) PREPARADOS PELO MÉTODO DE PECHINI</i>	94
4.7.1 – <i>CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE Ti/RuO_{2(x)}Pt_(1-x)</i>	96
4.7.1.1 – <i>DIFRAÇÃO DE RAIOS – X</i>	96
4.7.1.2 – <i>MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)</i>	98
4.7.1.3 – <i>CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA</i>	101
4.7.2 – <i>ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA</i>	104
CAPÍTULO V	111
5 – CONCLUSÕES	111

CAPÍTULO VI	113
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

CAPÍTULO I

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – PLATINA

A platina foi descoberta no século 16 em Choco, distrito de Columbia (McDonald, 1960). O paládio, o ródio, o ósmio e o irídio foram descobertos em 1803, aproximadamente 300 anos após a descoberta da platina. O último elemento do grupo da platina descoberto foi rutênio [1].

Os seis elementos do grupo da platina; rutênio (Ru), ródio (Rh), paládio (Pd), ósmio (Os), irídio (Ir) e platina (Pt), juntamente com ouro (Au) e prata (Ag) são conhecidos como metais preciosos. Algumas propriedades físicas destes elementos são mostradas na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Algumas propriedades físicas dos metais nobres [2].

Propriedades Físicas	Metais Nobres							
	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt	Ag	Au
Z	44	76	45	77	46	78	47	79
MM / g mol ⁻¹	101,07	190,23	102,91	192,22	106,42	195,08	107,87	196,97
Raio Atômico / pm	133	134	135	136	138	139	145	144
ρ / g cm ⁻³	12,41	22,57	12,39	22,61	12,0	21,41	10,5	19,32
Ponto de Fusão / °C	2334	3033	1964	2446	1555	1768	962	1064
Ponto de Ebulição / °C	4150	5012	3695	4428	2963	3825	2162	2856
Eletronegatividade Pauling	2,20	2,20	2,28	2,20	2,20	2,28	1,93	2,54
1ª Energia de Ionização / KJ mol ⁻¹	711	840	720	880	805	870	731	890

A maior reserva mundial de platina está na África do Sul (54 %), com a Rússia em segundo lugar (37%) e Canadá em terceiro (4%). As jazidas sul africanas contém mais platina que paládio e o contrário é verificado em jazidas russas. Em 1992, a produção mundial de todos os seis metais do grupo da platina foi de apenas 281 toneladas, cerca de 100 toneladas dos quais era platina. Embora o paládio seja um pouco mais abundante que a platina, sua produção é menor [3]. A platina custa cerca de 49,00 dólares por grama [4].

Devido a sua resistência a corrosão e oxidação, altos pontos de fusão, condutividade elétrica e atividade catalítica a platina apresenta vasto campo nas aplicações industriais. Sua maior utilização se dá em indústrias químicas, elétricas, eletrônicas e automotivas. Sua utilização nos Estados Unidos tem crescido significativamente nas indústrias automotivas, devido a legislações no controle de emissão de poluentes [1]. Os gases antes de serem liberados passam por um catalisador que contém Pt, Pd e Rh nas razões de 67:26:7. Um aspecto atrativo é que muitos desses catalisadores sólidos são robustos a temperaturas elevadas, disponibilizando então uma ampla gama de condições de operação. Outra razão para seu uso muito difundido é que não são necessárias etapas extras para separar o produto do catalisador. Geralmente, reagentes líquidos e gasosos entram em um reator tubular em uma ponta, passam sobre um leito de catalisador, e os produtos são coletados na outra ponta. Essa mesma simplicidade de projeto aplica-se ao conversor catalítico empregado para oxidar CO, hidrocarbonetos e reduzir óxidos de nitrogênio nos escapamentos. A quantidade aproximada de metais do grupo da platina por automóvel é 2,4 g [1]. Um exemplo desses conversores catalíticos é mostrado na Figura 1.1[5].

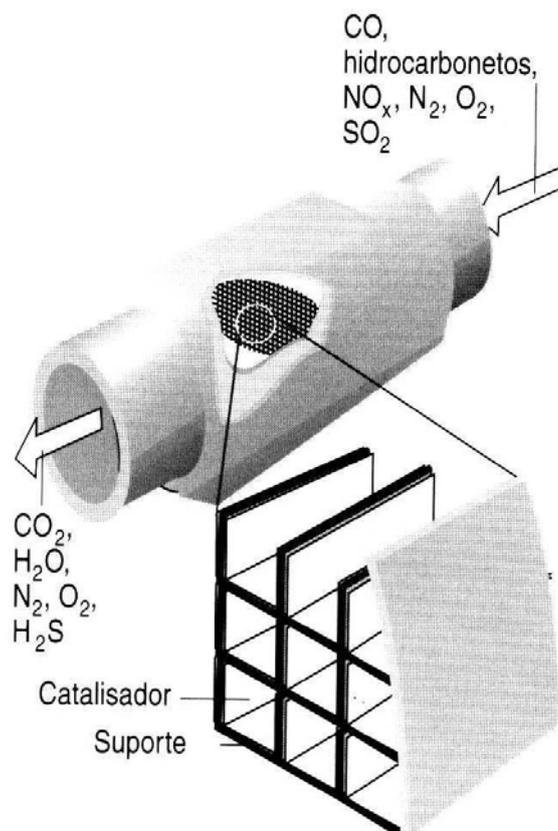


Figura 1.1 – Representação esquemática para o conversor catalítico de automóvel que oxida CO, hidrocarbonetos e reduz nitrogênio e óxidos de enxofre. O catalisador de metal é suportado sobre uma cerâmica que é mais robusta nessa aplicação do que um leito de partículas soltas [5].

Nas indústrias de vidro, os metais do grupo da platina tem sido extensivamente utilizados, devido sua a resistência à natureza abrasiva na fundição de vidros e seus altos pontos de fusão, o que torna possível a obtenção de vidros com alta qualidade óptica. Devido a sua raridade, a platina tem sido usada em joalheria desde centenas de anos antes de Cristo pelos egípcios e pelos povos primitivos do Peru e Equador. Hoje em dia, ela é freqüentemente usada na montagem de anéis de diamante e outras jóias.

Assemelha-se à prata e já foi denominada “ouro branco”. Atualmente, este termo é usado para designar uma liga de Pd/Au, o que cria certa confusão.

Em indústrias químicas, além de aplicações catalíticas a platina é utilizada como contra-eletródo e eletrodos de trabalho. No laboratório, cadinhos de platina são também utilizados. A platina é também empregada em equipamentos para o manuseio de HF. Esta pode ser soldada ao vidro chumbo, para fazer conexões elétricas com esse material. Isso é importante na fabricação de eletrodos e válvulas termoiônicas. O vidro de chumbo e a platina têm aproximadamente o mesmo coeficiente de expansão, evitando, portanto, a quebra ao resfriar.

No âmbito médico, a platina possui aplicações nos aspectos profiláticos e terapêuticos, em humanos e animais. A platina também pode ser usada como revestimento nos discos de computadores e microscopia eletrônica [1].

1.2 – ELETROCATÁLISE

Historicamente, o termo “eletrocatalise” foi usado pela primeira vez por Gurb, em 1963, em um estudo de células combustíveis. Entretanto a primeira interpretação da eletrocatalise foi feita por Horiuti e Polanyi conforme Bockris e Minevski [6].

Eletrocatalise é um campo de pesquisa das ciências interfaciais e as reações eletrocatalíticas se relacionam estreitamente com a catalise heterogênea. O termo eletrocatalise denota a correlação das características cinéticas e das reações de hidrogênio sobre diferentes tipos de eletrodos. Os parâmetros físico-químicos são relacionados com a interfase de reação eletrodo/solução, tais como a energia de ligação adsorbato-eletródo [7], com a

entalpia de sublimação do metal, com a função trabalho destes metais, sua orientação cristalográfica, tamanho dos cristalitos, morfologia e área eletroativa. Aplica-se a reações eletroquímicas que, para prosseguir em velocidades razoáveis devem ser objeto de uma quimisorção inicial ou de reordenamento.

A eletrocatalise heterogênea pode ser dividida em vários campos, de atuação como mostra a Figura 1.2.

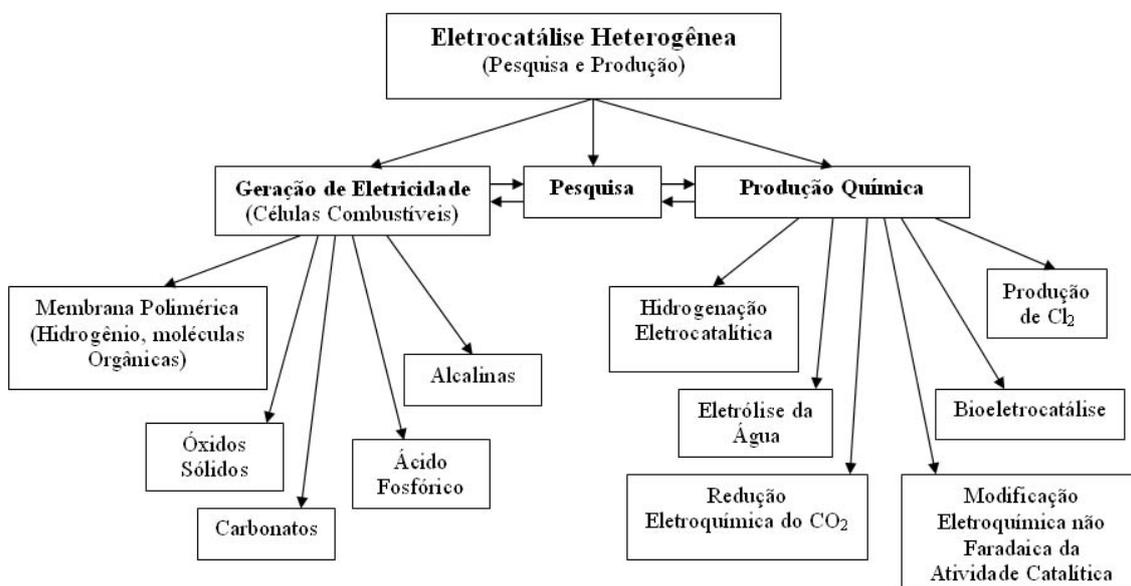


Figura 1.2 – Campos de atuação da eletrocatalise heterogênea. Geração de eletricidade e produção química são duas grandes áreas diretamente ligadas à pesquisa [9].

Esta Figura possui informações essenciais sobre a estrutura da eletrocatalise. A pesquisa está localizada no campo central, devida sua importância tanto a nível tecnológico quanto a nível fundamental, determinando o “estado da arte” deste campo de pesquisa [8, 9].

Dentre os conceitos difundidos pela eletrocatalise, a dependência da taxa de reação eletródica em função da natureza e estrutura do eletrocatalisador se fazem ímpar. Tem-se realizado pesquisas com o intuito de encontrar novos materiais que apresentem maior atividade catalítica. Relações entre diferentes componentes podem ser formuladas se os fatores responsáveis pelas propriedades eletrocatalíticas forem identificados. Sabe-se que, geralmente, fatores geométricos, morfológicos e eletrônicos governam estas reações. A melhor combinação destes fatores resulta em maiores densidades de corrente para um dado potencial. Um eletrocatalisador é tão melhor que outro, quanto maior a densidade de corrente ($A\text{ cm}^{-2}$) observada à menor potencial (V). Sendo assim, muitas reações eletroquímicas tem sido estudadas com o intuito de maximizar as densidades de corrente geradas em baixos potenciais para um dado processo.

No atual contexto eletroquímico, as células à combustível são um dos sistemas mais intensamente estudados. Isto se deve a crescente necessidade de energia necessária ao progresso sócio-econômico. Além disso, tem-se desenvolvido devido a preocupações, em anos recentes, tais como danos à natureza e esgotamento de fontes não renováveis. A fonte de energia mais amplamente utilizada em nossos dias é derivada de combustíveis fósseis tais como o petróleo e o gás natural. O uso desses combustíveis em uma quantidade cada vez maior por veículos é uma das maiores preocupações atuais, visto o grande volume de poluentes produzidos (CO , SO_2 e CO_2). Frente a isso, a confecção de um sistema que gere energia “limpa ou quase limpa”, com produto final sendo energia elétrica e que use combustíveis oriundos da biomassa torna-se interessante.

A maior eficiência na produção de eletricidade, emissões reduzidas (CO_2 , CO , NO , e outros poluentes), geração de energia em áreas

remotas, menor impacto ambiental, menor poluição sonora, conservação das fontes finitas de combustível, geração distribuída (sub-estações), fontes primárias e emergenciais para vilas rurais e comunidades são algumas das vantagens das células à combustível.

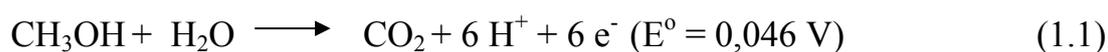
O uso das células à combustível está intimamente relacionado com as reações de cunho eletrocatalítico, tais como a oxidação de pequenas moléculas orgânicas. Entretanto a escolha final deste combustível é ainda uma questão a ser estudada. Um grande número de investigações tem sido feitas na oxidação de metanol e etanol [10 - 14]. Uma das principais vantagens do metanol é sua disponibilidade, baixo preço e facilidade de armazenamento. Entretanto, sua toxicidade (principalmente neurotóxica) se torna fator crucial, quando esta é considerada. Etanol também aparece como boa alternativa, devido sua extensa utilização, baixa toxicidade e disponibilidade (biomassa). Entretanto, existem problemas relacionados à baixa performance dos eletrocatalisadores usados no ânodo. Dessa forma, um dos campos de pesquisa mais importantes nesta área reside na busca de eletrocatalisadores mais efetivos para promover a oxidação destes combustíveis que, idealmente, deve-se realizar de forma completa até CO_2 , em um sobrepotencial mais baixo possível.

Embora a Pt seja um metal por excelência para a confecção de eletrocatalisadores, seu uso isolado já se mostrou ser pouco eficiente. Sobrepotenciais excessivamente altos são necessários para se alcançar densidades de corrente apreciáveis. Isto se deve ao fato de que a interação química das moléculas orgânicas em questão com a superfície da Pt é bastante forte, ocorrendo adsorção química dissociativa, formando então espécies fortemente adsorvidas que acabam bloqueando os sítios ativos do eletrodo. Desta forma, sobrepotenciais mais elevados são necessários para a remoção

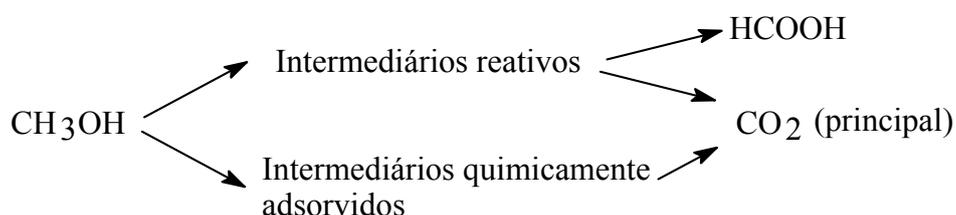
dessas espécies [15, 16]. Este fenômeno de “auto-envenenamento” dos catalisadores de Pt durante a eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas foi logo reconhecido, o que propiciou uma busca incessante de novos processos e de “aditivos” que viessem a modificar as propriedades dos catalisadores baseados em Pt. Algumas alternativas para diminuir a taxa de envenenamento por CO_{ads} , é a confecção de catalisadores binário de Pt com Ru, Sn, Mo, W, Os e Ni dentre outros; com o intuito de aumentar a atividade catalítica; eliminando ou inibindo o efeito de envenenamento por CO_{ads} , baseado no mecanismo bifuncional e efeitos eletrônicos [17 - 23]. O desenvolvimento de catalisadores terciários e quaternários também tem sido estudado [24 - 28].

1.2.1 – ELETRO-OXIDAÇÃO DO METANOL

Em meio ácido a reação global de eletro-oxidação do metanol é descrita como:



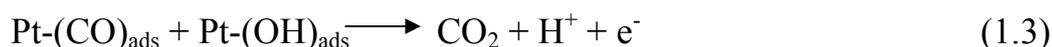
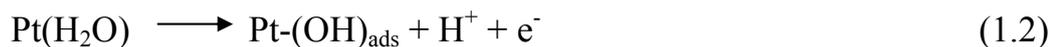
Na verdade, sobre eletrodos de metais nobres, como a Pt, a reação é bem mais complexa, envolvendo várias etapas de adsorção, levando à formação de resíduos quimicamente adsorvidos que diminuem a atividade catalítica do eletrodo, bem como de produtos secundários como o ácido fórmico. Na literatura, é possível encontrar propostas de esquemas mecanísticos bastante detalhados, envolvendo várias etapas. No esquema 1.1, de forma simplificada, é apresentado o mecanismo desta reação.

Esquema 1.1 – Mecanismo de eletro-oxidação do metanol

Neste mecanismo, os intermediários “reativos” são aqueles fracamente adsorvidos, enquanto que os intermediários quimicamente adsorvidos estão fortemente ligados à superfície, sendo considerados como “venenos” catalíticos. O produto principal da oxidação é o CO_2 , o qual, como representado no esquema 1.1, pode advir tanto de intermediários “reativos”, que se oxidam em sobrepotenciais mais baixos, ou dos intermediários quimicamente adsorvidos, que requerem um sobrepotencial mais elevado para sua oxidação. A natureza desses intermediários fortemente adsorvidos foi por um longo período de tempo um tema discutido [16, 29]. Muitas das discrepâncias observadas, na verdade, poderiam ser atribuídas a diferenças nas condições experimentais, como por exemplo, a estrutura dos eletrodos utilizados. Mais tarde, a presença de CO e COH adsorvidos foi confirmada através de EMIRS (Electrochemically Modulated Infrared Spectroscopy) [30] e de FTIR *in situ* [16], bem como através de espectroscopia de dessorção térmica (TDS – Thermal Desorption Spectroscopy) [32]. Neste último estudo, os autores reportaram que as quantidades relativas de CO e COH dependem também da concentração do metanol na solução.

Como já foi relatado anteriormente, a Pt apresenta uma baixa atividade para remoção dos resíduos adsorvidos em baixos potenciais. Pode-se entender este fato considerando que para a oxidação completa até CO_2 ,

espécies contendo oxigênio, como, por exemplo, Pt(OH), devem estar presentes na superfície para promover a oxidação, como mostram as equações abaixo:

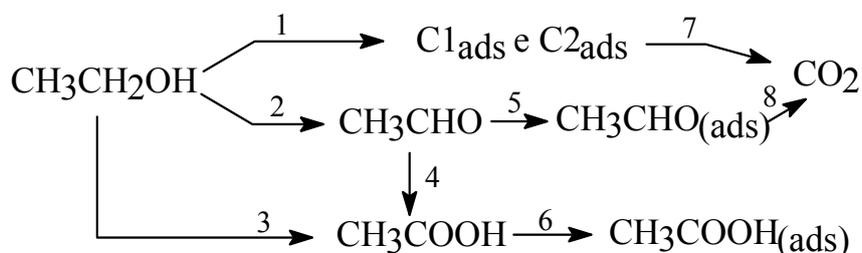


Estudos elipsométricos, usando eletrodo de Pt bulk, mostraram que no intervalo de potencial de 0,35 – 0,8 V (vs ERH) ocorre uma crescente interação de H₂O com a Pt, porém somente a partir de 0,8 V deve ocorrer a formação de Pt(OH) e PtO [33]. Dessa forma, somente em sobrepotenciais anódicos relativamente altos deve ocorrer a reação da equação (1.3) sobre eletrodos de Pt. Neste mesmo estudo [33], os resultados de elipsometria sobre uma liga PtRu mostraram que a formação de espécies (OH) adsorvidas ocorre já a partir de 0,25 V. Evidências experimentais desse tipo são a base do mecanismo bi-funcional, proposto inicialmente por Watanabe e Motoo [17], para explicar o aumento da atividade catalítica de eletrodos bi-metálicos, como os de PtRu, em relação a Pt pura. Desse modo, o átomo modificador (neste caso o Ru) tem a propriedade de formar espécies (OH) adsorvidas em potenciais mais baixos que a Pt, fornecendo o átomo de oxigênio necessário para oxidar os resíduos adsorvidos (CO_{ads}) sobre os sítios de Pt. Evidências experimentais [34] e teóricas [35] sugerem que o átomo de Ru interage com a Pt modificando suas propriedades eletrônicas, alterando as interações entre a Pt e as espécies adsorvidas, facilitando a oxidação desses intermediários.

1.2.2 – ELETRO-OXIDAÇÃO DO ETANOL

A oxidação eletroquímica do etanol tem sido objeto de vários estudos envolvendo técnicas espectro-eletroquímicas [36 - 41]. Um mecanismo simplificado para reação de oxidação eletroquímica do etanol, sobre eletrodos de Pt, é apresentado no esquema 1.2 abaixo:

Esquema 1.2 – Mecanismo de eletro-oxidação de etanol



Todas as etapas propostas neste mecanismo apresentam evidências experimentais que as sustentam. A formação dos produtos, CO_2 , CH_3CHO e CH_3COOH , é confirmada por medidas espectro-eletroquímicas e cromatográficas [42], sendo que a rota de formação do CO_2 deve passar pela formação de intermediários adsorvidos [36 - 39], representados por C1_{ads} e C2_{ads} . A etapa 5, que representa a adsorção do CH_3CHO , formado na etapa 2, é proposta baseado no fato de que experimentos eletroquímicos confirmam sua adsorção sobre Pt [43]. Os resultados de FTIR *in situ* mostram também a formação de CO_2 e CH_3COOH durante a eletro-oxidação de CH_3CHO dissolvido em meio ácido [44]. Evidentemente, a seqüência de etapas 5 e 8 só deve ocorrer, em uma extensão apreciável, em baixas

concentrações de etanol, devido a competição com as etapas 1 e 7. A adsorção de CH_3COOH foi recentemente proposta por Shin *et al.* [45] com base nos resultados de FTIR *in situ*.

Apesar dos avanços na elucidação do mecanismo de oxidação eletroquímica do etanol, muitos aspectos relativos ao mecanismo geral apresentado no esquema 1.2 ainda necessitam de maiores investigações, como por exemplo, a formação de CH_3COOH . Ainda é matéria de controvérsia se a etapa predominante é a oxidação direta (etapa 3) ou via uma reação consecutiva, sendo o CH_3CHO um intermediário, conforme as etapas 2 e 4. A natureza e a relação quantitativa das espécies adsorvidas também é um tema polêmico. Existem estudos que concluem pela predominância de espécies adsorvidas que preservam a ligação C-C do etanol intacta [36 - 39] (maior quantidade de espécies C2_{adds}). Já em outros trabalhos, conclui-se que os adsorbatos, predominantemente, devem conter apenas um átomo de carbono [46, 47] (maior quantidade de espécies C1_{ads} , principalmente o CO_{ads}).

1.2.3 - CO ADSORVIDO

Nas reações de oxidação de pequenas moléculas orgânicas, a platina é extensivamente utilizada como eletrodo em processos eletrocatalíticos por ser um metal nobre que além de apresentar estabilidade em diversos meios eletrolíticos, possui alta capacidade para a adsorção de espécies orgânicas e inorgânicas. Esta é a sua principal vantagem em relação a outros metais nobres.

Uma das principais características comuns a eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas é a formação de intermediários, que são espécies formadas pelo rompimento das ligações destas moléculas que se adsorvem fortemente à superfície do eletrodo sendo dificilmente oxidáveis. Estas espécies ocupam, preferencialmente, os sítios ativos da superfície do eletrodo impedindo que as espécies facilmente oxidáveis e dessorvíveis possam reagir. Este é o principal problema para a aplicação destas moléculas como substâncias ativas em células à combustíveis. O desenvolvimento de um sistema eficiente deverá passar pela eliminação ou pelo menos por uma diminuição significativa deste problema [48].

A natureza deste veneno tem sido objetivo de várias investigações e uma polêmica existe ao redor deste ponto. As técnicas existentes até inícios da década de 80 não permitiam distinguir claramente as espécies CO e COH que foram sugeridas como sendo as responsáveis pelo envenenamento do eletrodo. O surgimento de técnicas espectroscópicas aplicáveis *in situ* é um marco que separa um período em que a incerteza sobre a natureza do veneno catalítico predominava e um período mais recente em que maior atenção tem sido dada ao efeito da estrutura da superfície na atividade catalítica de diferentes sistemas. O modelo que melhor explica a interação entre platina e CO, segundo Beden et al. [49], é o modelo de doação-retrodoação, originalmente proposto para o sistema sólido-gás. De acordo com este modelo a adsorção de CO resulta de dois efeitos simultâneos de estabilização, ou seja, um produzido pela transferência eletrônica do orbital 5σ do CO para a banda d da platina, e outro devido a retrodoação de elétrons para os orbitais π^* do CO. A Figura 1.3 mostra uma representação dos orbitais da molécula e elucida quais orbitais que interagem com a superfície do metal.

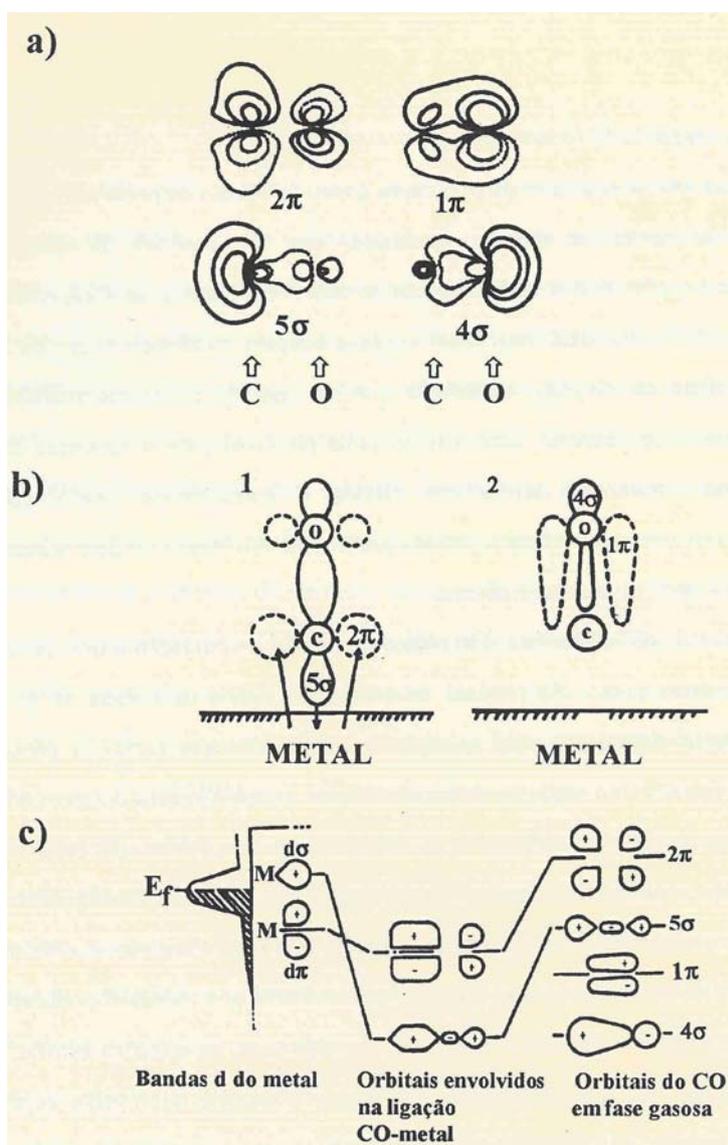


Figura 1.3 – (a) Contorno dos orbitais de valência de uma molécula de CO. As setas indicam a localização dos núcleos de C e O Os orbitais 4σ , 5σ e π são ocupados e os orbitais 2π são desocupados. (b) Esquema de adsorção do CO numa superfície metálica de acordo como o modelo de doação-retrodoação sendo que em (1) são mostrados os orbitais que estabilizam a adsorção e em (2) são ilustrados os orbitais que não exercem um papel importante na ligação. (c) Esquema para a interação CO-metal de transição [48].

1.3 - MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

A preparação de suportes para catalisadores utilizando metais nobres, principalmente, platina, tem sido desenvolvida devido a necessidade relacionada com a catálise e a eletrocatalise, além de outras aplicações, como, por exemplo, a modificação de sensores [50].

Muitos autores tem estudado a utilização das rotas de sol-gel para a preparação de partículas de platina recobrando diversos materiais cerâmicos, como Al_2O_3 [51,52,53], $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ [54,55], $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [56], SnO_2 [57], SiO_2 [58] ou RuO_2 [59,60]. Basicamente, esta rota consiste na dissolução do sal do metal em um álcool (álcool isopropílico, etileno glicol) com a adição de ácido acético o que leva a formação de uma dispersão coloidal. Neste ponto, diferentes métodos são utilizados para levar a formação de uma solução, onde o tamanho das partículas seja suficientemente pequeno para que a dispersão coloidal se mantenha estável. Entre os diferentes métodos utilizados está a utilização de ultrassom, adição de ácido mineral ou aquecimento leve. Em uma terceira etapa, o excesso de solvente é removido por evaporação, resultando no gel. Finalmente, o gel é desidratado por tratamento térmico em temperaturas acima de 200 °C [61] resultando em um óxido. Uma fase crítica neste processo é a formação da dispersão de partículas coloidais, onde pequenas variações das condições experimentais podem levar a precipitação do material.

Embora o número de trabalhos na literatura descrevendo a preparação de materiais contendo platina seja extenso, não foi encontrado nenhum relato sobre a preparação destes materiais utilizando o método dos

precursores poliméricos. Uma descrição sobre este método é realizada a seguir.

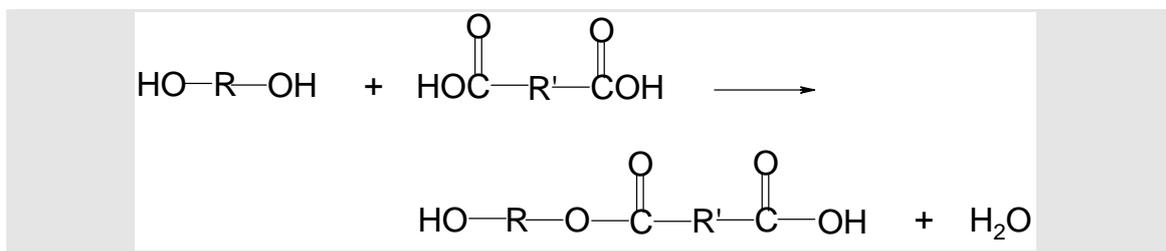
1.3.1- MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

Entre os vários processos sol-gel utilizados na preparação de filmes finos, o método dos precursores poliméricos, destaca-se pela sua simplicidade.

O método dos precursores poliméricos (MPP) foi inicialmente proposto para a preparação de pós por Pechini [62], por isto ele é também chamado de método de Pechini. Este método consiste na formação de uma rede polimérica, na presença de íons metálicos homogeneamente distribuídos na mesma.

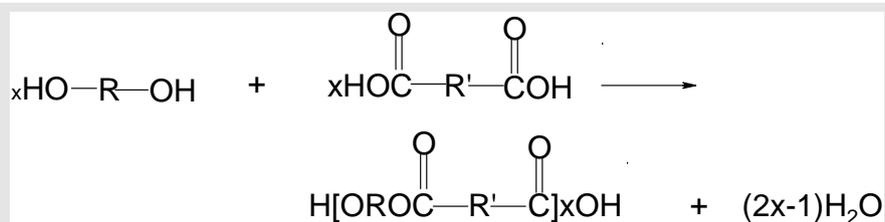
A formação do polímero ocorre por meio de uma reação de poliesterificação entre um complexo formado pelo metal, um ácido alfa-hidrocarboxílico (ácido cítrico) e um polihidroxiálcool (etileno glicol).

A reação de esterificação é dada por:



O dímero obtido possui grupos (OH-) e (C-COOH) terminais que podem reagir com outras moléculas do ácido di-carboxílico e do di-álcool para

formar o tetrâmero, e assim sucessivamente, levando a formação da molécula polimérica:



Após o tratamento térmico, a matéria orgânica é eliminada resultando na formação do óxido. Problemas quanto à heterogeneidade e pobre estequiometria de óxidos obtidos via métodos convencionais são minimizados com o método de Pechini, uma vez que, os cátions encontram-se uniformemente distribuídos na rede polimérica preparada. A Figura 1.4 mostra a representação esquemática do método [63], sendo que a complexação do cátion não se dá necessariamente nesta posição.

O método de Pechini diferencia-se da rota de sol-gel pela pouca sensibilidade à presença de água durante a síntese e também pela utilização de reagentes mais baratos, uma vez que, no primeiro método, qualquer sal solúvel pode ser utilizado enquanto que, no segundo, normalmente, utiliza-se alcóxidos dos metais. Uma outra vantagem importante é que, é possível trabalhar com muitas variáveis de controle a partir das variáveis de composição, além é claro, das variáveis de tratamento térmico. Neste sentido, as variáveis de preparação são a razão molar entre o ácido cítrico e o complexo metálico (A) e ainda a razão molar entre o ácido cítrico e o etileno glicol (B). A variável (B) afeta o comprimento e o grau de entrecruzamento da cadeia polimérica. Por outro lado, a variável (A) modifica o número de núcleos de crescimento do óxido.

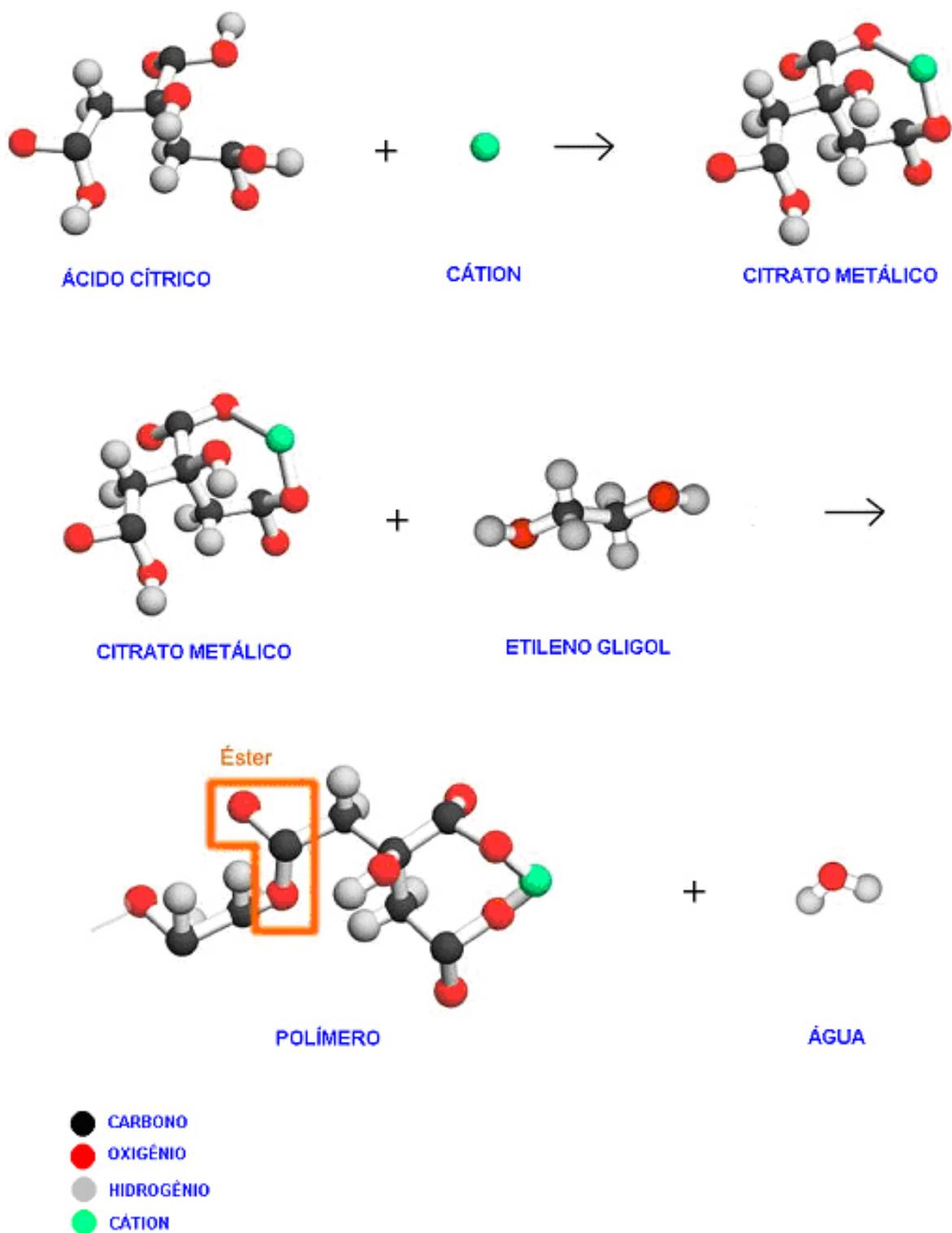


Figura 1.4 – Mecanismo de formação de óxidos através do método dos precursores poliméricos.

Desta forma, considerando estes fatos e ainda que não foi encontrado nenhum trabalho que descreva a preparação de filmes ou partículas de platina utilizando o método dos precursores poliméricos, o método escolhido na preparação das amostras foi o método de Pechini.

1.4 – QUIMIOMETRIA

A quimiometria [64] consiste essencialmente na aplicação de técnicas estatísticas a problemas químicos. Ao contrário do que se pensa a estatística não se restringe somente à análise de dados, mas principalmente ao planejamento dos experimentos nos quais estes dados serão coletados. A principal vantagem de se realizar uma investigação de forma planejada é que garantiremos a realização de um número mínimo de experimentos necessários para chegarmos a uma determinada conclusão, evitando o desperdício de tempo e reagentes.

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de modo que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que procuramos. Para isso não basta à utilização de uma técnica estatística, é necessário saber exatamente onde se deseja chegar. Dependendo daquilo que buscamos, algumas técnicas são mais vantajosas que outras enquanto determinadas técnicas não nos ajudarão absolutamente nada. Deste modo, é preciso escolher adequadamente a técnica a ser adotada.

Dentre as várias técnicas disponíveis será descrita, resumidamente, a do planejamento fatorial.

1.4.1 – PLANEJAMENTO FATORIAL

Para executar um planejamento fatorial [65] é preciso num primeiro instante especificar os níveis em que cada variável será estudado, isto é, os valores ou versões, no caso de variáveis qualitativas, as variáveis que serão estudadas nos experimentos. Um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos valores e variáveis. Havendo 4 valores em uma variável e 3 em outra serão necessários $4 \times 3 = 12$ ensaios diferentes e o planejamento é chamado de fatorial 4×3 . Em geral se houver n_1 valor da variável 1, n_2 do valor 2 e n_k do valor k, o planejamento será um fatorial $n_1.n_2.n_k$, este será o número mínimo para se ter um planejamento fatorial completo.

Para estudar o efeito de qualquer valor sobre a resposta é preciso realizar ensaios em pelo menos 2 níveis desse valor. Planejamentos fatoriais de dois níveis são de grande utilidade em investigações preliminares, quando se deseja saber se determinadas variáveis têm ou não influência sobre a resposta, e não estamos preocupados ainda com a descrição muito rigorosa desta influência. Estes planejamentos são muito simples de executar e podem ser ampliados para formar um planejamento mais sofisticado, que é necessário quando se deseja conhecer a relação funcional existente entre as variáveis e as respostas. Havendo k variáveis, o planejamento fatorial em dois níveis irá requerer a realização de 2^k ensaios diferentes. O caso mais simples é o fatorial 2^2 , onde a base representa os dois níveis e o expoente o número de variáveis, neste caso dois.

Suponha que um trabalho se propõe a estudar o efeito da temperatura, concentração e do tempo de calcinação na área superficial de um óxido. O planejamento fatorial 2^3 , neste caso, teria a seguinte forma:

Tabela 1.2 – Níveis e variáveis utilizados na preparação do planejamento fatorial 2^3 que tem como resposta a área superficial de um óxido.

Variáveis	Níveis	
	(-)	(+)
T / °C	200	400
Conc. / mol g ⁻¹	0,5	1,0
Tempo / horas	6	12

Em um planejamento fatorial 2^3 um total de 8 experimentos (feitos em duplicata) devem ser realizados através da permutação das variáveis e seus níveis. A Tabela 1.3 mostra os experimentos e seus respectivos níveis frente cada variável.

Tabela 1.3 – Experimentos de um planejamento fatorial 2^3 com os níveis oriundos das respectivas variáveis em dois níveis distintos relativos ao estudo da área superficial de um óxido.

Experimento	Temp.	Conc.	Tempo
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

As combinações dos níveis – e + do planejamento fatorial podem ser postas na forma de uma matriz. Neste caso, a matriz dos experimentos, chamada de **R**, é dada por:

$$\mathbf{R} = \begin{array}{c|cccccccc}
 & \mathbf{M} & \mathbf{1} & \mathbf{2} & \mathbf{3} & \mathbf{1\ 2} & \mathbf{1\ 3} & \mathbf{2\ 3} & \mathbf{1\ 2\ 3} \\
 \hline
 & + & - & - & - & + & + & + & - \\
 & + & + & - & - & - & - & + & + \\
 & + & - & + & - & - & + & - & + \\
 & + & + & + & - & + & - & - & - \\
 & + & - & - & + & + & - & - & + \\
 & + & + & - & + & - & + & - & - \\
 & + & - & + & + & - & - & + & - \\
 & + & + & + & + & + & + & + & +
 \end{array}$$

onde M refere-se à média das respostas, 1 ao efeito da variável T / °C, 2 ao efeito da variável concentração, 3 ao efeito da variável tempo, 1 2 é relativo ao efeito de interação entre as variáveis 1 e 2, 1 3 é relativo ao efeito de interação entre as variáveis 1 e 3, 2 3 é relativo ao efeito de interação entre as variáveis 2 e 3 e 1 2 3 é relativo ao efeito ao efeito de interação entre as variáveis 1, 2 e 3. A matriz das respostas chamada de matriz y é dada por:

$$\mathbf{y} = \begin{array}{c} (\bar{y}) \\ \left| \begin{array}{c} y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \\ Y_4 \\ Y_5 \\ Y_6 \\ Y_7 \\ y_8 \end{array} \right| \end{array}$$

Os valores dos efeitos principais (1, 2 e 3) e de interação (1 2, 1 3 e 2 3) podem ser obtidos aplicando-se a Equação 1.4:

$$E = R^t y \quad (1.4)$$

onde R é a matriz do planejamento e y o valor médio das resposta observadas. Por exemplo, para calcular o efeito da temperatura (T / °C), que é dado pela coluna 1 da matriz R, teremos:

$$E_T = \frac{1}{4} (y_2 + y_4 + y_6 + y_8 - y_1 - y_3 - y_5 - y_7) \quad (1.5)$$

Baseado no valor dos efeitos é possível estabelecer qual deles é mais importante como também se a interação entre as variáveis é significativa.

Os erros padrão para os efeitos foram calculados a partir da estimativa combinada da variância de uma observação individual, que é dada pela equação 1.6.

$$\hat{V}(y) = \sqrt{\frac{N}{2N} x \frac{\sum_1^8 (a-b)^2}{2}} \quad (1.6)$$

onde a e b são os valores das duplicatas e N é o número de graus de liberdade.

Os efeitos calculados podem ser explicados como contrastes geométricos [64]. No estudo do efeito principal T, os experimentos 1, 3, 5 e 7 estão em níveis inferiores e 2, 4, 6 e 8 estão em níveis superiores como pode ser visto na Tabela 1.3.

Uma boa maneira de interpretar o efeito destas variáveis é traçar um diagrama contendo as respostas médias em todas as combinações de níveis das variáveis. A representação das respostas obtidas em um planejamento

fatorial 2^3 pode ser feita usando uma representação na forma de cubo, como mostra a Figura 1.5; onde cada uma das 8 respostas ocupa uma posição no vértice do cubo é o valor médio da resposta de cada eletrodo, com os respectivos níveis mostrados na Tabela 1.3.

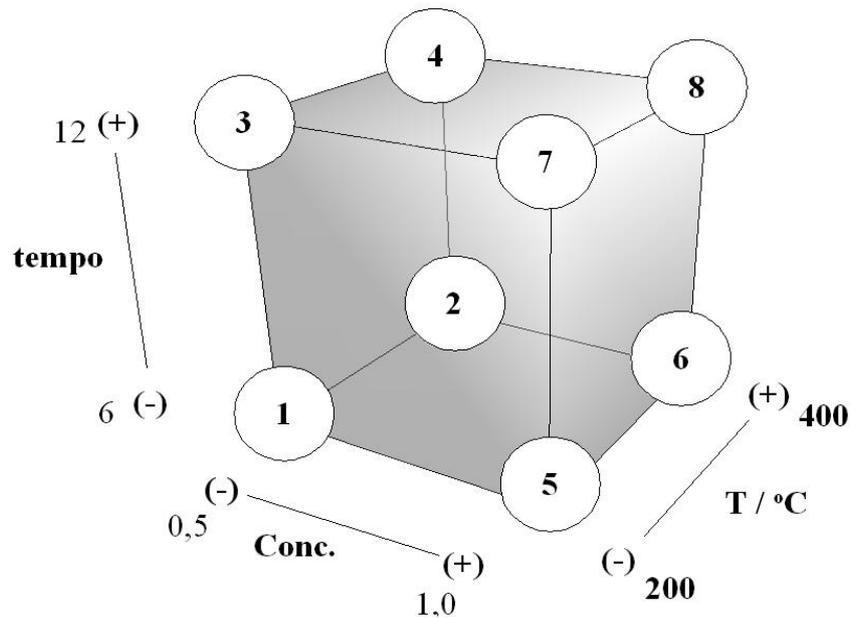


Figura 1.5 – Representação esquemática das posições ocupadas pelos 8 valores médios de cada experimento proposto no planejamento fatorial 2^3 .

A Figura 1.6 mostra que todos os valores que estão em níveis inferiores e superiores são paralelos um ao outro e perpendiculares à respectiva variável a ser estudada. Os outros dois efeitos principais também são contrastes entre faces opostas e perpendiculares ao eixo do fator correspondente.

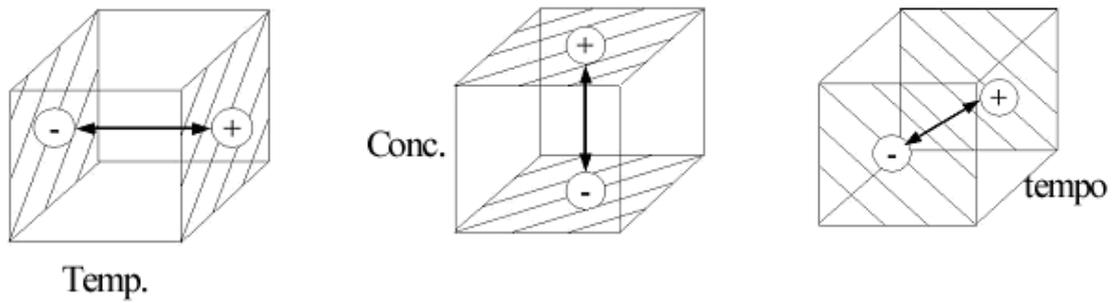


Figura 1.6 – Interpretação geométrica dos efeitos principais no planejamento 2^3 .

As interações dos fatores, por sua vez, são contrastes entre dois planos diagonais, perpendiculares a um terceiro plano definido pelos eixos das duas variáveis envolvidas na interação, como mostra a Figura 1.7.

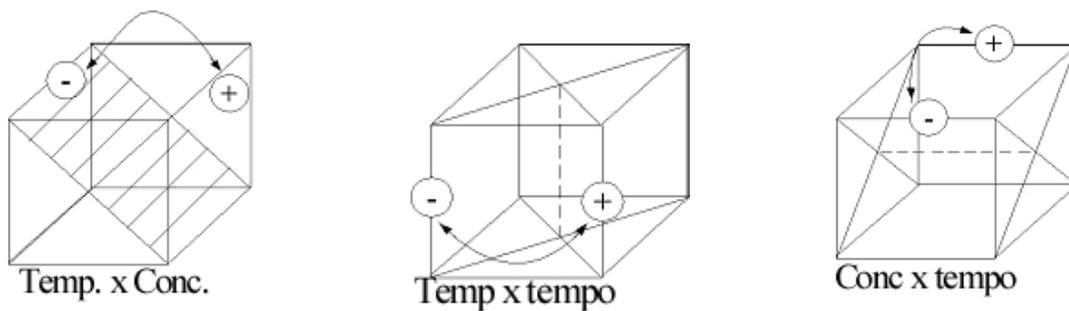


Figura 1.7 – Interpretação geométrica dos efeitos de interação no planejamento 2^3 .

CAPÍTULO II

2 - OBJETIVOS

Os objetivos gerais deste trabalho estão relacionados ao desenvolvimento de uma metodologia para a preparação de filmes de Pt preparados pelo método dos precursores poliméricos. Para tanto, os tópicos principais são:

- 1) Preparar filmes de platina utilizando o método de Pechini;
- 2) Estudar a morfologia e a microestrutura dos filmes formados;
- 3) Caracterizar eletrodos de $\text{Ti/RuO}_2(x)\text{Pt}_{(1-x)}$ preparados através do método de Pechini;
- 4) Caracterizar as propriedades eletroquímicas dos materiais eletroativos para a oxidação de pequenas moléculas orgânicas.

CAPÍTULO III

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foi utilizado o método dos precursores poliméricos, também conhecido como método de Pechini para a obtenção de filmes de Pt sobre distintos substratos. Neste capítulo, será descrito os procedimentos adotados na preparação das resinas bem como as técnicas empregadas na caracterização destes materiais.

3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

As resinas foram preparadas utilizando ácido cítrico (Synth), etileno glicol (Merck), $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich).

As soluções foram preparadas com água obtida do sistema MilliQ e reagentes de grau analítico: HClO_4 (70%, Merck), H_2SO_4 (Synth), CH_3OH (absoluto, Merck), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (absoluto, Merck), HCOOH (absoluto, Merck) e HCOH (absoluto, Merck).

3.2 – PREPARAÇÃO DAS RESINAS

Dissolveu-se o ácido cítrico em etileno glicol à temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação constante. Em seguida, adicionou-se $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mantendo o aquecimento e a agitação até a dissolução completa.

A utilização do método de Pechini possibilita a obtenção de materiais homogêneos, que podem ter suas propriedades alteradas na medida

em que se varia os parâmetros de confecção do eletrodo. Esta por sua vez, pode ser sistematicamente estudada através da técnica quimiométrica de planejamento fatorial. Estes parâmetros são fundamentais para o desenvolvimento de materiais com melhores propriedades catalíticas.

3.3 – ELETRODOS

3.3.1 – TRATAMENTO DO SUBSTRATO

O substrato utilizado foi uma placa de titânio metálico com pureza de 99,7% (TiBrasil). A área para deposição do filme foi de 10x5x0,5 mm.

O tratamento do substrato envolveu um ataque físico por jateamento de areia, seguido de um ataque químico em ácido oxálico 10% a quente por 30 minutos. Em seguida os substratos foram lavados abundantemente com água Milli-Q e secos em estufa a 130 °C.

3.3.2 – OBTENÇÃO DO ELETRODO DE Ti/Pt

As resinas foram preparadas nas proporções desejadas e aplicadas, por pincelamento, sobre as duas faces do substrato metálico de Ti. O material foi tratado inicialmente por 120 °C por 30 minutos para eliminar as moléculas de água e, posteriormente, a 300 ou 600 °C por 10 minutos para aumentar a aderência da camada, eliminar toda a matéria orgânica e obter o filme de Pt. Este procedimento foi repetido 3 vezes. Na terceira vez, a taxa de resfriamento foi de 5 °C min⁻¹. Todos os eletrodos foram obtidos em atmosfera

estática de ar. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma da preparação dos eletrodos de Ti/Pt.

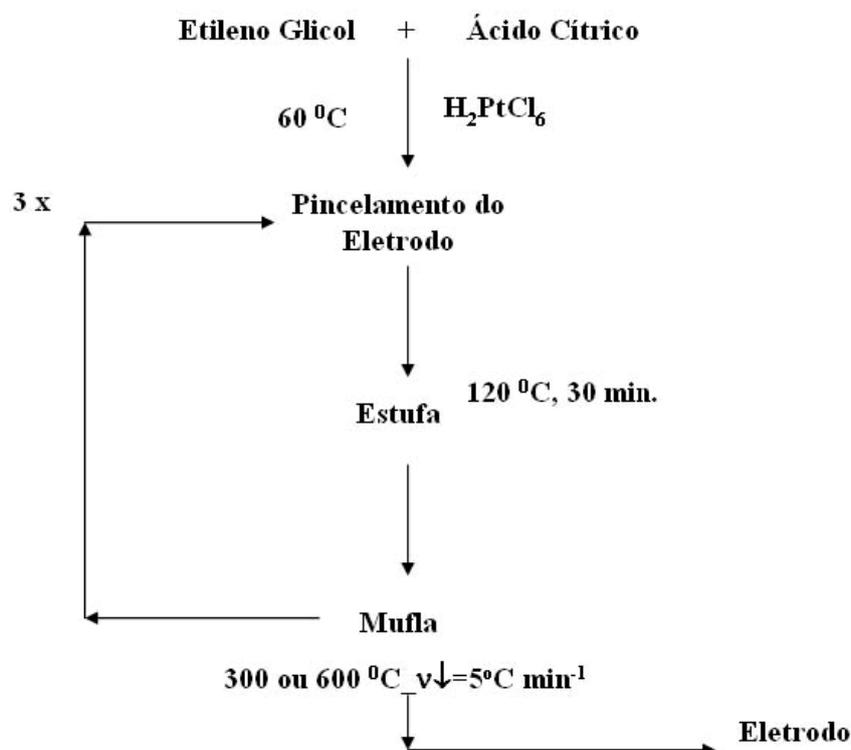


Figura 3.1 - Fluxograma da preparação de eletrodos de Ti/Pt pelo método de Pechini.

3.3.3 – OBTENÇÃO DO ELETRODO DE $Ti/RuO_{2(x)}Pt_{(1-x)}$

Os mesmos substratos de Ti e procedimento de limpeza foram utilizados na obtenção destes eletrodos

As soluções precursoras utilizadas no método de Pechini foram obtidas dissolvendo-se ácido cítrico em etileno glicol a 60 °C. O $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (Aldrich) e o $H_2PtCl_6 \cdot 7H_2O$ (Aldrich) foram adicionados à solução de modo a se obter a razão molar constante de (Metal:AC:EG) 1:62,5:290,6. Os eletrodos

de $\text{Ti/RuO}_{2(x)}\text{Pt}_{(1-x)}$ foram confeccionados para $x = 1, 0,875, 0,75, 0,5$ e $0,25$. Estes foram preparados por pincelamento da solução precursora sobre o substrato de Ti. Os eletrodos foram inicialmente tratados termicamente em atmosfera de ar a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min, $250\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 min e, posteriormente, a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min. Este procedimento foi repetido 10 vezes, como mostra a Figura 3.2 obtendo-se uma massa final de eletrodo (quantidade do electrocatalisador) menor do que $0,1\text{ mg cm}^{-2}$. Como o menor conteúdo de Pt é de 12,5 % a quantidade de Pt no electrocatalisador neste caso é de $0,0125\text{ mg cm}^{-2}$. Todos os materiais foram obtidos em atmosfera de ar. A Figura 3.2 apresenta o fluxograma de preparação dos eletrodos de $\text{Ti/RuO}_{2(x)}\text{Pt}_{(1-x)}$.

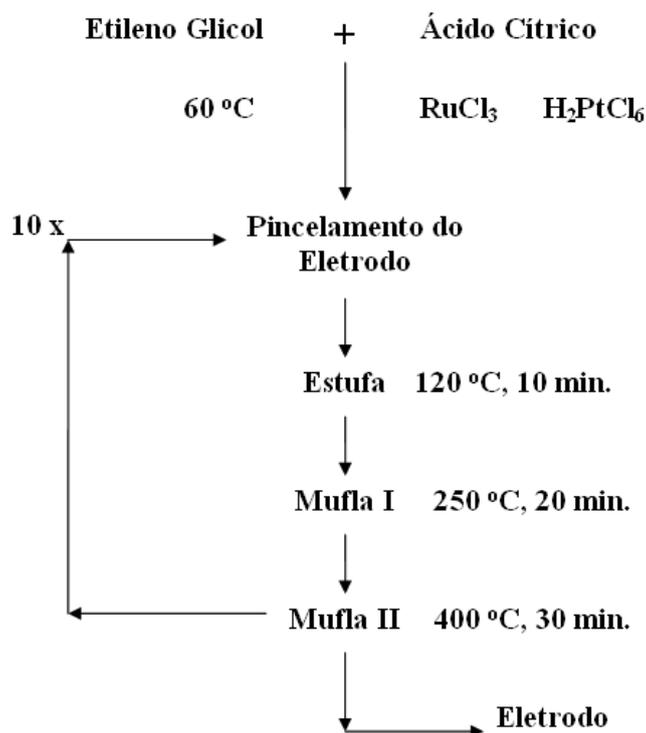


Figura 3.2 - Fluxograma da preparação de eletrodos de $\text{Ti/RuO}_{2(x)}\text{Pt}_{(1-x)}$ pelo método dos precursores poliméricos.

3.3.4 – ELETRODOS AUXILIAR E DE REFÊRENCIA

Como eletrodo auxiliar utilizou-se uma placa de platina de dimensões 1,5 x 1,0 cm, e como eletrodo de referência um eletrodo reversível de hidrogênio na mesma solução (EHMS).

3.4 – CÉLULA ELETROQUÍMICA

A célula eletroquímica utilizada nos experimentos é do tipo convencional de três eletrodos, como mostrado na Figura 3.3.

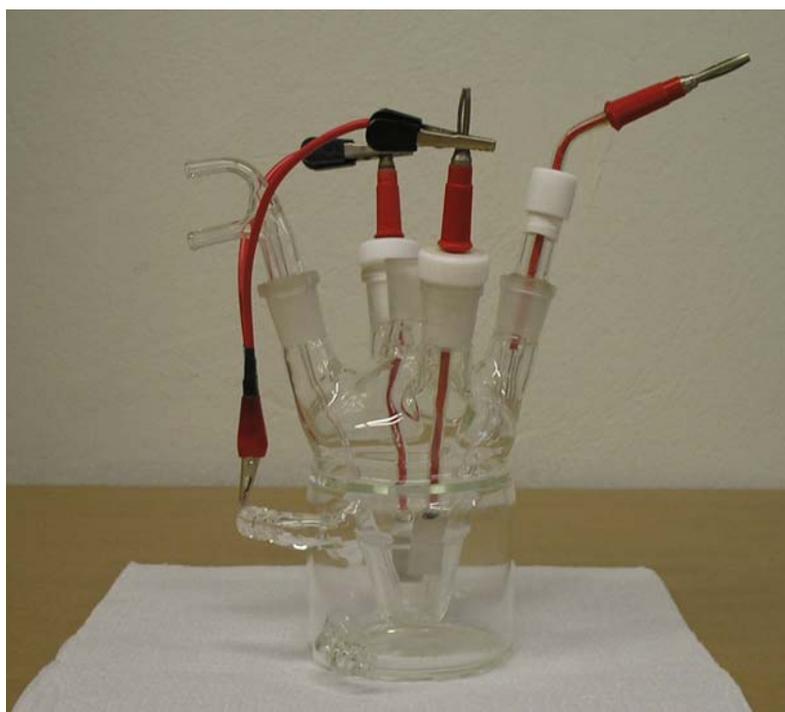


Figura 3.3 – Célula eletroquímica convencional de três eletrodos.

3.5 – A TÉCNICA DE PLANEJAMENTO FATORIAL COMO FERRAMENTA NO CONTROLE DA ÁREA ELETROATIVA DOS ELETRODOS DE Ti/Pt

Usando planejamento fatorial é possível diminuir o número de experimentos comparado com as metodologias tradicionais. Neste trabalho, utilizou-se H_2PtCl_6 o qual é caro [4]. Portanto, a triagem das variáveis com um número mínimo de experimentos torna interessante a utilização da técnica de planejamento fatorial. Além disso, esta técnica permite o cálculo de efeitos principais e de interação.

Neste estudo, foi proposto um planejamento fatorial 2^3 , com o intuito de se investigar a área eletroativa dos eletrodos de Pt preparados através do método de Pechini sobre substratos de Ti. As seguintes variáveis foram estudadas: efeito da variação na relação molar de Pt:AC, AC:EG e T / °C, tendo como resposta a área eletroativa. Os níveis e variáveis do planejamento fatorial 2^3 foram escolhidos como mostra a Tabela 3.1.

A temperatura final de tratamento térmico foi fixada em valores de 300 e 600°C. O baixo limite superior de temperatura deveu-se ao fato de que, os filmes de Pt são depositados sobre um substrato metálico, como o Ti. Desta forma, o limite superior de temperatura está relacionado com a estabilidade de substrato, uma vez que para este substrato metálico, em temperaturas maiores, cresce um filme de óxido espesso o suficiente para impedir a utilização do eletrodo [66].

Tabela 3.1 – Níveis e variáveis utilizados na preparação do planejamento fatorial 2^3 para estudo da área eletroativa de eletrodos de Ti/Pt.

Variáveis	Níveis	
	(-)	(+)
T / °C	300	600
Pt : AC	1 : 8	1 : 12
AC : EG	1 : 4	1 : 8

Uma outra variável importante é a espessura do depósito. É claro que, com o elevado custo da Pt, quanto mais fina for a camada depositada, menor será o custo do mesmo. Entretanto, deve existir um compromisso entre a estabilidade química e mecânica e a espessura do filme.

A combinação das variáveis Pt:AC e AC:EG em todos níveis resultou na preparação de 4 resinas. Estas diferem entre si na razão molar de matéria orgânica, uma vez que a quantidade de Pt foi mantida constante, com o intuito de estudar o efeito da quantidade de matéria orgânica na otimização da área eletroativa. As diferentes razões molares das quatro resinas obtidas são mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Composição molar das resinas preparadas pela permutação das variáveis Pt:AC e AC:EG nos níveis inferior e superior.

Resina	Pt:AC:EG
1	1 : 8 : 32
2	1 : 12 : 48
3	1 : 8 : 64
4	1 : 12 : 96

Em um planejamento fatorial 2^3 um total de 8 experimentos (feitos em duplicata) devem ser realizados através da permutação das variáveis e seus níveis. A Tabela 3.3 mostra os experimentos com seus respectivos níveis frente cada variável.

Tabela 3.3 – Experimentos de um planejamento fatorial 2^3 com os níveis oriundos das respectivas variáveis em dois níveis distintos.

Experimento	T / °C	Pt : AC	AC : EG
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

3.6 – DETERMINAÇÃO DA ÁREA ELETROATIVA

É comumente aceito que, em eletrodos de Pt as curvas voltamétricas realizadas entre os limites de evolução de hidrogênio (RDH) e oxigênio (RDO) mostram, em princípio, a corrente associada ao carregamento da dupla camada elétrica e aos processos redox da superfície dos sítios ativos. Sendo assim, é considerada como representativa da área eletroativa total e, por isso, proporcional ao número de sítios eletroquimicamente ativos. Este

procedimento foi utilizado para se determinar a área eletroativa dos eletrodos de Ti/Pt. Para eletrodos de Pt, por exemplo, obtém-se a área eletroativa através da medida da carga, Q_H , na região de adsorção-dessorção de hidrogênio. Neste caso, a carga Q_H é dividida por $210 \mu\text{C cm}^{-2}$, correspondente à oxidação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido, obtendo-se o valor para área do eletrodo. Então, a normalização das medidas de corrente eletroquímica, entre diferentes eletrodos de Pt, faz-se simplesmente dividindo-se a corrente pelos valores de área efetiva (mA cm^{-2}) obtidos da medida de Q_H . [67]. Este procedimento está ilustrado na Figura 3.4.

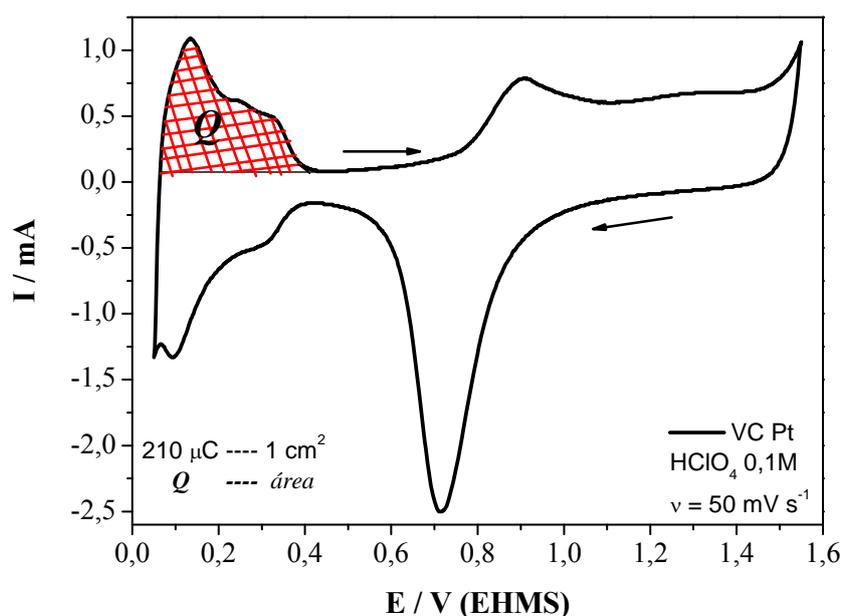


Figura 3.4 - Determinação da área eletroativa através de curvas voltamétricas em eletrodos de Ti/Pt.

3.7 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os eletrodos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e voltametria cíclica (VC). A taxa de envenenamento superficial dos eletrodos de Ti/Pt com o tempo foi obtida por cronoamperometria (CA).

3.7.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As amostras foram analisadas em um difratômetro marca Siemens modelo D-5000 com radiação incidente $\text{CuK}\alpha$ de 1,54056 Å, com ângulos 2θ variando de 20 a 130°.

O aparelho de difração de raios X consiste em uma fonte de raios X, que emite a radiação sobre a amostra. A difração ocorre quando um feixe de raios X interage com os elétrons de átomos ou íons de uma estrutura cristalina, com distâncias interatômica da ordem do comprimento de onda dos raios X incidentes.

A condição de difração construtiva é que a diferença de caminho, entre as distâncias interatômicas de um plano para o outro da amostra, seja um múltiplo inteiro do 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 as diferentes estruturas cristalinas presentes na amostra. Com estas informações, torna-se possível determinar a estrutura cristalina da amostra, através de comparações com tabela de padrões que relacionam

distâncias interatômicas e intensidade dos picos de difração de cada tipo de estrutura cristalina.

As análises por difração de raios X, permitiram analisar as fases dos elementos presentes nas amostras, bem como calcular o tamanho de cristalito da platina. Os cálculos foram feitos utilizando a equação de Scherrer [68], apresentada na equação 3.1, assumindo que as partículas são esféricas:

$$D_{hkl} = \frac{\lambda k}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.1)$$

onde D_{hkl} é o diâmetro do cristalito na direção [hkl], λ é o comprimento de onda ($CuK\alpha$), θ é o ângulo de difração, k é uma constante igual a 1 e β é a largura a meia altura do pico corrigida através do padrão SiO_2 ensaiado nas mesmas condições.

3.7.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O MEV permite a caracterização da morfologia superficial do material, ou seja, de seu relevo ou topografia, através de um detector de elétrons secundários (SE). Já o contraste de fases que possuem elementos de pesos atômicos diferentes pode ser observado através do detector de elétrons retroespalhados (BSE).

O microscópio eletrônico de varredura (Zeiss DSM 940A) é geralmente utilizado para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não transparente ao feixe de elétrons. O MEV consiste, basicamente, de uma coluna ótica-eletrônica, da câmara para a amostra,

sistema de vácuo e controle eletrônico e sistema de imagem. As imagens são construídas ponto a ponto, de modo similar à formação de uma imagem de televisão. Um feixe de elétrons de alta energia (20kV) é focalizado num ponto da amostra, o que causa emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é utilizado para modular a intensidade do feixe de elétrons no tubo de raios catódicos (TRC).

3.7.3 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A microscopia de força atômica é comumente conhecida como AFM (*Atomic Force Microscope*). O microscópio de força atômica opera medindo as forças entre a ponteira e a amostra que dependem de diversos fatores como, por exemplo, dos materiais que compõem a amostra e a ponteira, da distância entre elas, da geometria da ponteira e de qualquer tipo de contaminação que houver sobre a superfície da amostra.

Quando a ponteira se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, devido a uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, como as forças de van der Waals. Esta atração aumenta até que, quando a ponteira aproxima-se muito da amostra, os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns ângstroms (da ordem da distância característica de uma união química). Quando as forças se tornam positivas, podemos dizer que os átomos da

ponteira e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar, como previsto pela curva de Lennard-Jonnes.

O AFM mede as forças entre a amostra e a ponteira, visando a geração de imagens da superfície da amostra. Há dois métodos para medir estas forças, que dependem de se o *cantilever* está sendo modulado ou não. No AFM sem modulação, um sensor detecta a deflexão do *cantilever*. A força aplicada sobre a amostra pela ponteira é calculada pela lei de Hooke.

Na Figura 3.5, está representado o sistema de detecção com luz de laser, refletida pela parte de cima do cantilever e detectada por um fotodetector de quatro segmentos. A força que o raio de luz exerce sobre o cantilever é desprezível. Este método é muito sensível a asperezas na superfície da amostra. Quando o cantilever se move, devido a mudanças na topografia da amostra, a luz que ele reflete se move sobre o fotodetector.

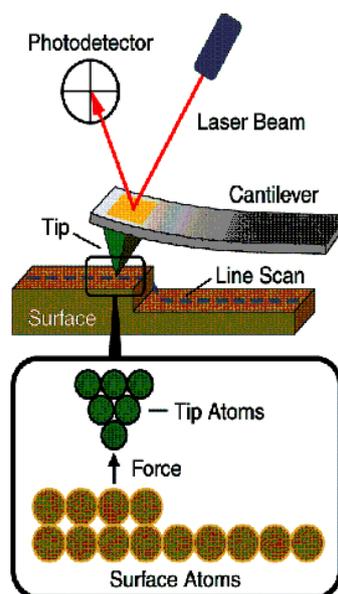


Figura 3.5 - Esquema ilustrativo do funcionamento de um microscópio de força atômica.

O quanto o cantilever se moveu pode ser calculado a partir da diferença na intensidade de luz nos setores do fotodetector e pode-se então obter respostas topográficas sobre a superfície estudada.

É uma técnica interessante, uma vez que possibilita a análise da rugosidade média quadrática RMS, que é definida como a raiz quadrada média dos quadrados dos desvios de altura em relação à altura média da imagem, como mostrado na equação 3.2.

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2} \quad (3.2)$$

3.7.4 – VOLTAMETRIA CÍCLICA

De todos os métodos disponíveis para estudar os processos de eletrodo, os métodos de varredura de potencial são provavelmente os mais utilizados. Estes métodos consistem na aplicação de um potencial ao eletrodo de trabalho que varia continuamente com o tempo, o que conduz a ocorrência de reações de oxidação ou de redução de espécies eletroativas na solução (reações faradáicas) e a uma corrente capacitiva devida ao carregamento da dupla camada elétrica. Aplicar no eletrodo de trabalho uma variação linear cíclica do potencial resulta, numa curva de corrente em função do potencial que é denominada *Voltamograma*.

A Figura 3.5 apresenta uma representação esquemática da curva potencial versus tempo.

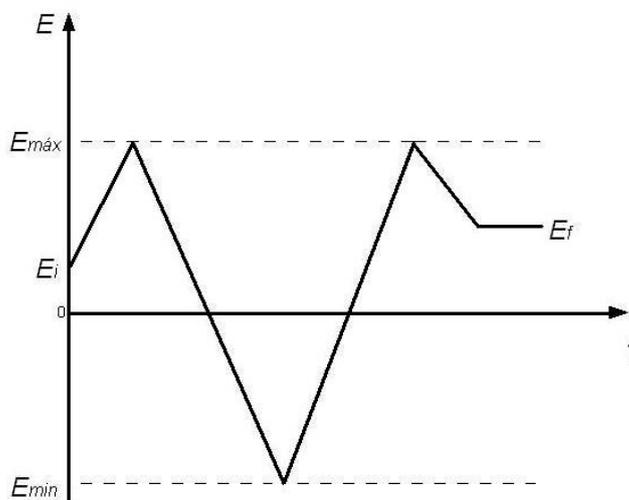


Figura 3.6 – Variação do potencial aplicado com o tempo em voltametria cíclica, mostrando o potencial inicial, E_i , o potencial final, E_f , os potenciais máximos, E_{max} , e mínimo, E_{min} . A velocidade de varredura $|dE / dt| = \nu$.

A caracterização eletroquímica foi acompanhada utilizando potenciostato / galvanostato EG & G PARC modelo 263 A acoplado a um microcomputador.

A primeira etapa do estudo experimental consistiu em registrar os voltamogramas cíclicos no intervalo de potencial 0,5 a 1,55 V (vs EHMS), utilizando como eletrólito suporte HClO_4 0,1M ou H_2SO_4 0,1M a 50 mV s^{-1} com o intuito de caracterizar o comportamento do eletrodo de Ti/Pt e determinar suas respectivas áreas eletroativas.

Com o intuito de caracterizar as propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos de Ti/Pt, foram realizadas voltametrias cíclicas de oxidação de metanol 0,5M, etanol 0,5M, ácido fórmico 0,1M e formaldeído 0,1M, todos em HClO_4 0,1M em intervalos de 0,5 e 1,55 V (vs. EHMS). Medidas cronoamperométricas foram realizadas para elucidar a taxa de envenenamento da superfície dos eletrodos com a evolução temporal.

CAPÍTULO IV

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão discutidos os resultados referentes à utilização do planejamento fatorial para estudar a área eletroativa e as suas caracterizações físicas e voltamétricas. Será comparada a atividade catalítica dos eletrodos de Ti/Pt e finalmente será discutido a preparação e caracterização de eletrodos binários do tipo $\text{Ti/RuO}_{2(x)}\text{Pt}_{(1-x)}$.

4.1 – PERFIL VOLTAMÉTRICO DA PLATINA

Para se ter idéia das propriedades dos eletrodos de Ti/Pt como superfície eletródica, observou-se o voltamograma cíclico de um eletrodo Ti/Pt preparado com 3 camadas da resina 4 e tratado termicamente a 600 °C (Figura 4.1).

Com o intuito de se caracterizar os eletrodos de Ti/Pt com o comportamento eletródico semelhante ao da Pt, os voltamogramas cíclicos foram registrados em diferentes meios eletrolíticos, como mostra a Figura 4.1. Com o objetivo de se obter uma superfície reprodutível, todos os eletrodos foram ciclados no intervalo de potencial entre 0,05 e 1,55 V a 1 V s^{-1} , para limpar a superfície do eletrodo de Ti/Pt seguido de borbulhamento de N_2 durante 30 minutos antes de cada medida.

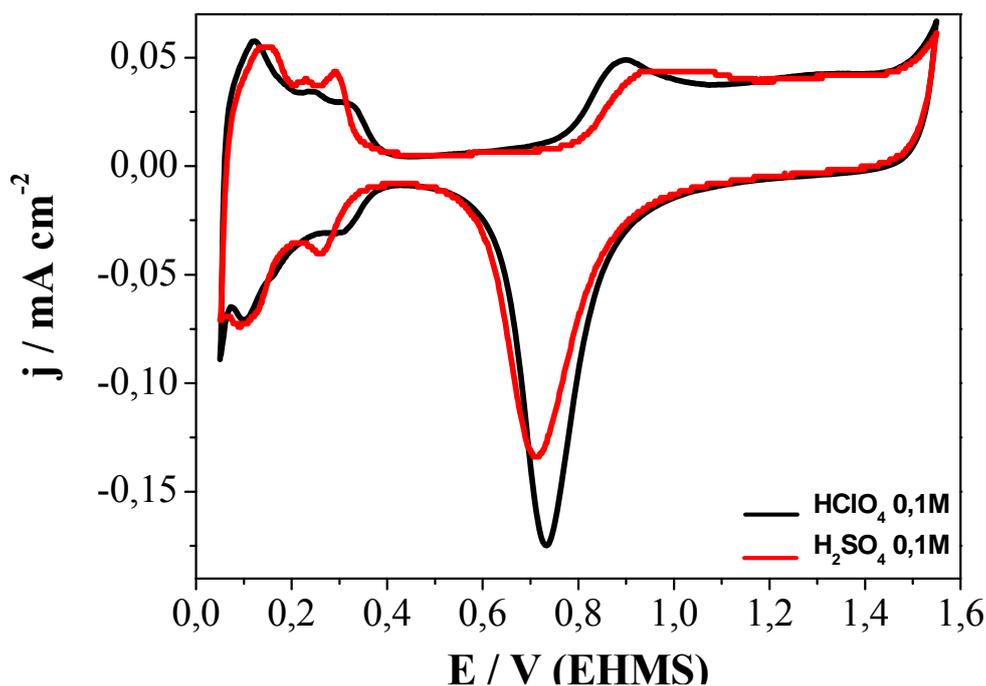


Figura 4.1 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Ti/Pt tratados termicamente a 600 °C e preparados com 3 camadas da resina 4. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25 \text{ °C}$.

Os voltamogramas apresentados na Figura 4.1 são característicos de Pt em soluções ácidas de HClO_4 e H_2SO_4 [69,71]. Estes foram obtidos no intervalo de potenciais que define a estabilidade da molécula de água [70].

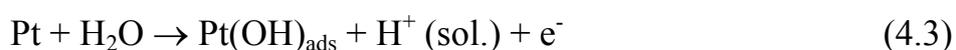
Na região do voltamograma entre os potenciais de 0,05 e 0,4V (vs. EHMS) ocorrem os processos de adsorção de hidrogênio atômico (H_{ads}) formado pela redução dos íons H^+ presentes na solução (varredura catódica) e de oxidação do hidrogênio adsorvido (varredura anódica):



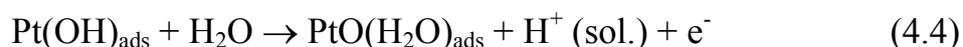
Este processo é reversível, uma vez que as cargas envolvidas em ambos os processos são idênticas.

Na região de 0,4 a 0,8V (vs. EHMS), na varredura anódica, o eletrodo comporta-se como idealmente polarizável, apresentando apenas uma corrente capacitiva constante correspondentes à acomodação de íons e/ou dipolos na dupla camada elétrica.

Uma terceira região de interesse no voltamograma da platina ocorre entre potenciais de 0,8 e 1,55V (vs. EHMS) e corresponde ao processo de oxidação da platina seguido da dissociação da água e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo. Assim, o primeiro pico que se inicia em torno de 0,8V (vs. EHMS) corresponde ao primeiro estágio de oxidação da platina, ou seja, a adsorção da espécie OH [70]:

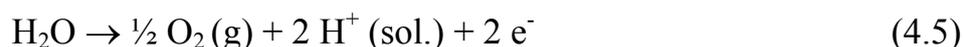


Os outros picos que ocorrem nesta região entre 0,8 a 1,55 (vs. EHMS) correspondem a formação da espécie PtO(H₂O) na superfície do eletrodo, a partir da perda de mais um elétron pela platina [70]:



Diferente do processo de adsorção de hidrogênio, este processo não é reversível, enquadrando-se no que se denomina processo quase reversível, uma vez que são observados deslocamentos nos picos de máximo de corrente anódica e catódica com o aumento da velocidade de varredura, apesar das cargas de oxidação e redução da platina são idênticas.

Em potenciais acima de 1,55V (vs. EHMS), ocorre um aumento na corrente anódica, proveniente da formação de O₂ sobre o eletrodo, a partir da oxidação da H₂O:



Nos potenciais menores que 0,05V (vs. EHMS), ocorre também um aumento na corrente catódica, devido ao processo de formação de H₂ sobre o eletrodo, a partir da redução dos íons H⁺ em solução:



Além dos processos característicos dos eletrodos de Ti/Pt, que exibem comportamento voltamétrico de Pt, é possível notar na Figura 4.1 diferenças inerentes quanto aos eletrólitos usados. As diferenças observadas entre soluções de HClO₄ 0,1M e H₂SO₄ 0,1M são referentes à região de adsorção-dessorção de hidrogênio, a qual é mais definida em H₂SO₄ e na região do início da formação de óxido, a qual é também melhor definida. Estas diferenças se devem a natureza do eletrólito, causada pela adsorção específica de ânions.

4.1.2 – OBTENÇÃO DAS RESPOSTAS DO PLANEJAMENTO FATORIAL

Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Ti/Pt foram feitos, de modo a obter as respostas do planejamento fatorial. Fez-se uma triagem das 3 variáveis em seus diferentes valores. Os eletrodos foram preparados de acordo com a Tabela 4.1 e as respostas obtidas através dos voltamogramas foram as áreas eletroativas.

A Figura 4.2 mostra os voltamogramas cíclicos dos eletrodos preparados em dois níveis de temperatura (300 e 600 °C) e 4 resinas de diferentes razões molares.

Com o objetivo de se obter uma superfície reproduzível, todos os eletrodos foram ciclados no intervalo de potencial entre 0,05 e 1,55 V a 1 V s^{-1} , para limpar a superfície do eletrodo de Ti/Pt seguido de borbulhamento de N_2 durante 30 min antes de cada medida. Os eletrodos de Ti/Pt apresentam um comportamento típico de platina policristalina [71] em meio de H_2SO_4 .

Para uma dada resina, percebe-se o decréscimo da carga voltamétrica (área eletroativa) com o aumento a temperatura. Para um mesmo valor de temperatura, nota-se que a carga voltamétrica decresce no sentido da resina 1 para a resina 4. Isto pode ser visto através dos valores de corrente, onde maiores valores de corrente na região de adsorção-dessorção de hidrogênio (0,05 à 0,4V) são indicativos de um maior número de processos e, portanto, maiores áreas eletroativas. Este decréscimo na área eletroativa para uma mesma resina, à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico, se dá devido ao aumento do tamanho dos grãos de Pt, ocasionado pelos processos de sinterização. Já o decréscimo da área eletroativa para

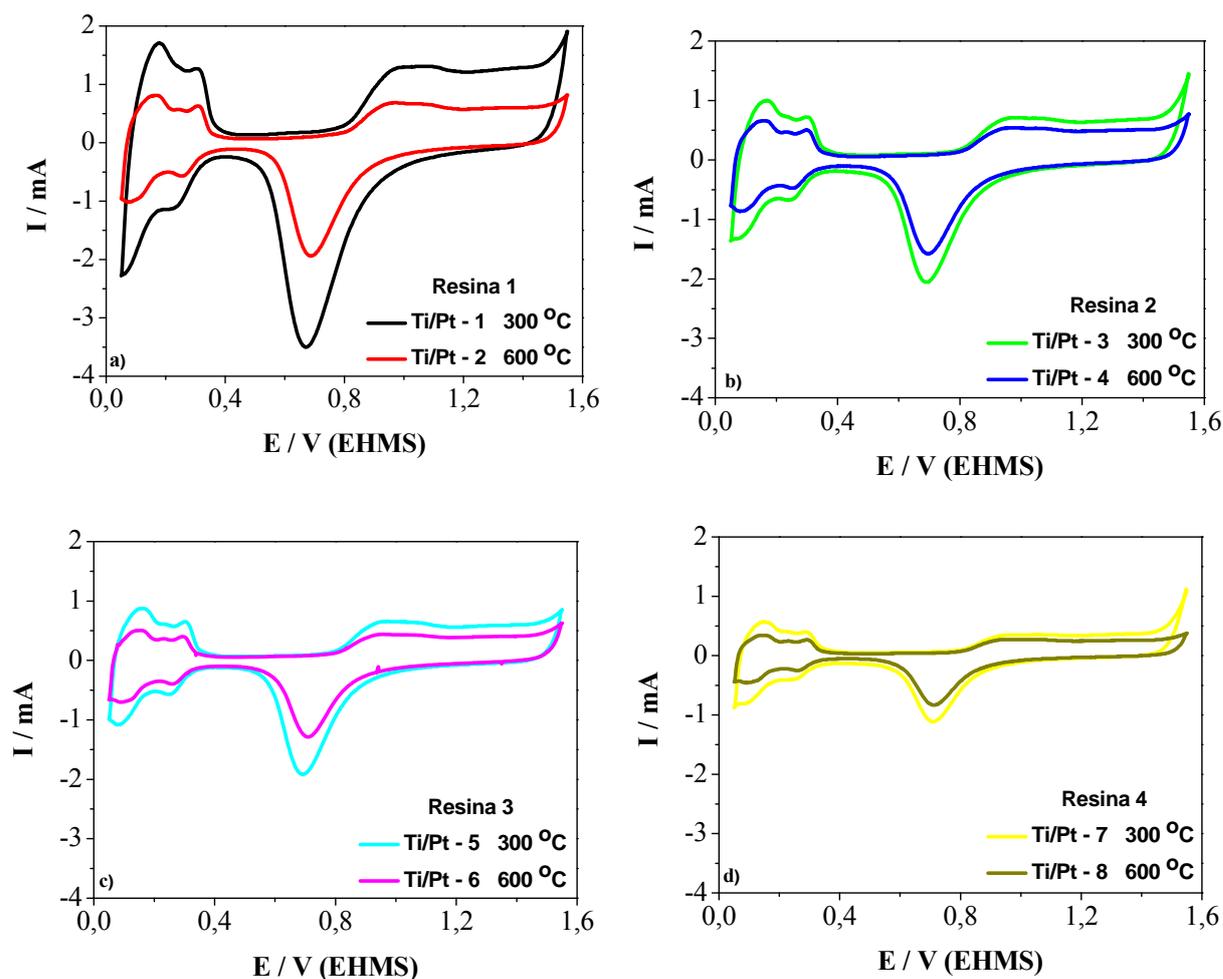


Figura 4.2 – Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Ti/Pt preparados por 3 camadas e tratados termicamente à 300 e 600 °C em H₂SO₄ 0,1M. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. a) Resina 1, b) Resina 2, c) Resina 3 e d) Resina 4. T = 25 °C.

valores fixos de temperatura, no sentido das resinas (Pt:AC:EG) 1:8:32, 1:12:48, 1:8:64 e 1:12:96 está relacionado com a diferença na cinética de degradação da matéria orgânica e crescimento dos grãos de Pt em diferentes soluções precursoras usadas.

4.2 – ESTUDO DA ÁREA ELETROATIVA DO ELETRODO Ti/Pt USANDO PLANEJAMENTO FATORIAL

Em um planejamento fatorial 2^3 um total de 8 experimentos (feitos em duplicata) devem ser realizados através da permutação das variáveis e seus níveis. A Tabela 4.1 mostra os experimentos, os respectivos níveis de cada variável e as áreas eletroativas médias.

Tabela 4.1 – Experimentos de um planejamento fatorial 2^3 com os níveis oriundos das respectivas variáveis e as áreas eletroativas médias.

Experimento	T / °C	Pt : AC	AC : EG	A _{elet} / cm ²
1	-	-	-	30,3
2	+	-	-	14,1
3	-	+	-	19,8
4	+	+	-	12,3
5	-	-	+	15,8
6	+	-	+	9,4
7	-	+	+	10,4
8	+	+	+	6,2

Uma boa maneira de interpretar o efeito das três variáveis estudadas (T / °C, Pt:AC e AC:EG) é traçar um diagrama contendo as respostas médias em todas as combinações de níveis das variáveis. A representação das respostas obtidas em um planejamento fatorial 2^3 , pode ser feita usando uma representação na forma de cubo, como mostra a Figura 4.3. Nesta figura, as 8 respostas ocupam os vértices do cubo individualmente. O

cubo é constituído de tal forma que cada eixo seja uma variável estudada em seus respectivos níveis.

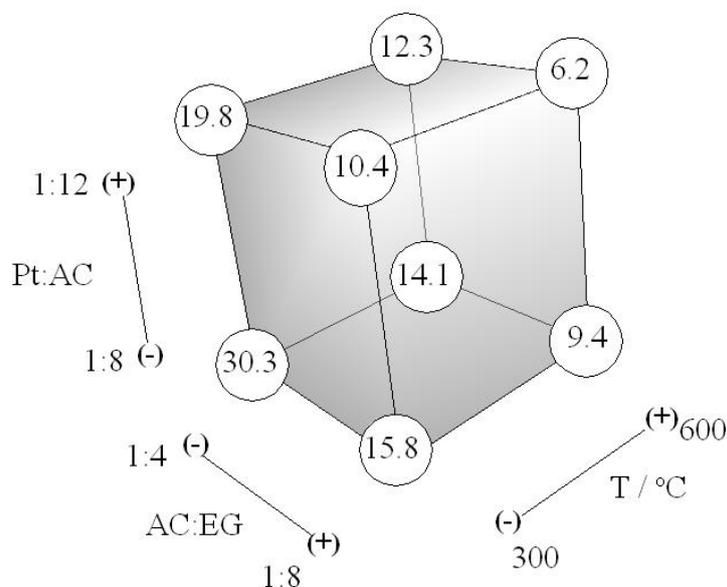


Figura 4.3 – Diagrama para interpretação dos resultados obtidos no planejamento fatorial 2^3 . As respostas no vértice do cubo são as médias das áreas eletroativas dos eletrodos de Ti/Pt.

Os efeitos calculados podem ser explicados como contrastes geométricos [64]. No estudo do efeito principal T, os experimentos 1, 3, 5 e 7 estão em níveis inferiores e 2, 4, 6 e 8 estão em níveis superiores como pode ser visto na Tabela 4.1. A Figura 4.3 mostra que todos os valores que estão em níveis inferiores estão situados em uma face do cubo. Os experimentos 2, 4, 6 e 8 estão em níveis superiores e fixados em outra face do cubo, perpendicular ao eixo T / °C e situada no nível superior (+). Os outros dois efeitos principais também são contrastes entre faces opostas e perpendiculares ao eixo do fator correspondente.

Percebe-se que as áreas eletroativas dos eletrodos de Ti/Pt diminuem, quando se passa de 300 °C para 600 °C, quando se varia a razão molar de AC:EG de 1:4 para 1:8 e quando se varia a razão molar de Pt:AC de 1:8 para 1:12. Em outras palavras, uma menor área eletroativa é encontrada quando se aumenta a quantidade de matéria orgânica e maiores temperaturas. A diminuição da área eletroativa com o aumento da temperatura pode estar relacionado, com o crescimento do grão e, conseqüentemente com o decréscimo da área superficial devido à sinterização.

Nota-se então que a menor área eletroativa é obtida no sentido de todos os níveis superiores das variáveis, o que corresponde ao experimento 8 (++++) e a maior delas é obtida em todos os níveis inferiores das variáveis, o que corresponde ao experimento 1 (- - -)

Se nós tivermos três ou mais experimentos e calcularmos a variância para cada, então podemos testar a hipótese de que todas as amostras vêm de uma população com variâncias idênticas, isto é, as variâncias de todas as amostras estimam a variância da mesma população. Esta sentença de igualdade ou homogeneidade das variâncias pode ser escrita como $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_k^2$, onde k é o número de amostras. *Homocidiscidade* é usado como sinônimo para homogeneidade das variâncias e quando heterogêneas é chamada de *heterocidiscidade*. Os dois termos foram introduzidos por K. Pearson em 1905.

Nota-se, na Tabela 4.2 que os valores das variâncias obtidas, aparentemente não são homogêneas.

Tabela 4.2 – Respectivos valores de variância para cada duplicata de experimentos.

Experimento	σ_i^2
1	11,90
2	7,03
3	2,20
4	0,78
5	1,63
6	0,17
7	0
8	0,16

O teste mais comum empregado para testar a homogeneidade das variâncias é o *Teste de Bartlett* [72]. O procedimento estatístico é:

$$B = 2,30259 \left[\left(\log S_p^2 \right) \left(\sum_{i=1}^k v_i \right) - \sum_{i=1}^k v_i \log S_i^2 \right] \quad (4.7)$$

onde $v_i = n_i - 1$ e n é o número de amostras i . O termo s_p^2 é calculado como:

$$S_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^k SS_i}{\sum_{i=1}^k v_i} \quad (4.8)$$

onde o desvio médio, SS_i é:

$$SS_i = \sum (X_i - \bar{X})^2 \quad (4.9)$$

e a variância amostral é:

$$s_i^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1} \quad (4.10)$$

A distribuição de B é aproximadamente a distribuição qui-quadrado (X^2), com $k-1$ graus de liberdade. Contudo, uma distribuição mais acurada é obtida utilizando o fator de correção C .

$$C = 1 + \frac{1}{3(k-1)} \left(\sum_{i=1}^k \frac{1}{v_i} - \frac{1}{\sum_{i=1}^k v_i} \right) \quad (4.11)$$

e calculando: $B_c = B / C$.

Para o planejamento fatorial proposto, $B_c = 18,867 > X^2_{0,05; 7} = 14,067$. Portanto, H_0 não é válido e o sistema apresenta *Heterocidiscidade* [72]. Comprovada a existência de heterogeneidade do sistema através do *Teste de Bartlett*, resta agora utilizarmos métodos estatísticos no sentido de obter a homogeneidade do sistema. Isto pode ser feito, através da transformada dos dados utilizando-se funções apropriadas.

No caso de sistemas que apresentem heterocidiscidade, a não igualdade das variâncias pode ser “corrigida”, e esta correção irá, geralmente, resultar em dados que não desviam da normalidade. Estas “correções” de heterogeneidade são possíveis através da mudança ou transformação de dados na forma original (valores X), para uma forma transformada (chamaremos de X'). Muitos pesquisadores estatísticos tem estudado questões gerais sobre

transformada de dados (ex. Bartlett, 1947; Box e Cox, 1964; Kendall e Stuart, 1996).

Usou-se neste planejamento fatorial a seguinte transformada:

$$X' = \log (X) \tag{4.12}$$

Efetuada a transformada utilizando a função 4.12, utiliza-se os novos dados para efetuar, novamente, o *Teste de Bartlett*. A Tabela 4.3 mostra os dados originais e transformados.

Efetuando-se o *Teste de Bartlett* com os dados X' , obteve-se $B_c = 10,943 < X^2_{0,05; 7} = 14,067$. Portanto, H_0 é válido e o sistema apresenta *Homocidiscidade* [72]. O cálculo dos efeitos principais e de interação serão feito com os valores médios, dados por $\bar{y}_{x'}$.

Como todos os termos necessários já foram calculados anteriormente, pode-se calcular o erro padrão de um efeito a partir da equação 1.6, página 23, portanto:

$$\hat{V}(y) = \sqrt{\left(\frac{8}{16}\right) \times \left(\frac{1,83 \times 10^{-3}}{2}\right)} = 2.143 \times 10^{-2} \tag{4.13}$$

O erro padrão de um efeito é 0,0210 % e o erro padrão do rendimento médio global será a metade disso, 0,0105%.

Todos os cálculos realizados até o presente momento, foram feitos baseados na transformada dos dados originais. Para representá-los e interpretarmos o significado dos efeitos e seus erros, deve-se ter em mente que

os dados estão no espaço transformado. A média, dos efeitos principais e de interação podem ser vistos na Tabela 4.4.

Tabela 4.3 – Dados originais e aplicando-se a transformada log (x).

EXPERIMENTO	X	X'	$\sigma' i^2$	$\bar{y}_{x'}$
1	32,78	1,51	$2,4 \times 10^{-3}$	1,48
	27,9	1,44		
2	16,01	1,20	$6,7 \times 10^{-3}$	1,14
	12,26	1,08		
3	18,8	1,27	$1,0 \times 10^{-3}$	1,29
	20,9	1,32		
4	12,92	1,11	$9,0 \times 10^{-3}$	1,08
	11,67	1,6		
5	16,71	1,22	$1,2 \times 10^{-3}$	1,19
	14,9	1,17		
6	9,78	0,99	$3,0 \times 10^{-3}$	0,97
	9,19	0,96		
7	10,38	1,01	0	1,01
	10,5	1,02		
8	6,57	0,81	$7,0 \times 10^{-3}$	0,79
	6,00	0,77		

Tabela 4.4 – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 e seus erros padrão em (%) no espaço transformado.

Média:	1,118 ± 0,0105
Efeitos Principais	
1 (T / °C)	- 0,2470 ± 0,0210
2 (Pt : AC)	- 0,1520 ± 0,0210
3 (AC:EG)	- 0,2570 ± 0,0210
Interação de 2 Fatores	
1 2	0,0320 ± 0,0210
1 3	0,0270 ± 0,0210
2 3	-0,0270 ± 0,0210
Interação de 3 Fatores	
1 2 3	- 0,0320 ± 0,0210

Com o erro padrão pode-se construir intervalos de confiança para os valores dos efeitos. Consideraremos estatisticamente significativos, com 95 % de confiança, um efeito cujo valor absoluto for superior a:

$$t_{8,x} E_{P.E.} = 2,306 \times 0,0210 = 0,0484$$

Aplicando esse critério aos valores da Tabela 4.4, vemos que apenas os efeitos principais são significativos.

Analisando-se os valores dos efeitos principais, conclui-se que os fatores T e AC:EG são os mais significativos para o presente caso. O efeito principal menos significativo é Pt:AC. O sinal negativo é indicativo de que a resposta do planejamento fatorial diminui à medida que o valor destes fatores aumenta. Por exemplo, as áreas eletroativas dos eletrodos de Ti/Pt diminuem

quando tratados termicamente a 600 °C comparado com aqueles eletrodos tratados termicamente a 300 °C.

4.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE Ti/Pt

4.3.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

As propriedades dos eletrodos de Ti/Pt, preparados pelo método dos precursores poliméricos, são alteradas pela modificação de fatores tais como composição da resina e temperatura de calcinação; como pode ser visto pelas distintas áreas eletroativas triadas pelo planejamento fatorial.

Com o intuito de se caracterizar os eletrodos, bem como o efeito das variações no método de preparo sobre a sua microestrutura fez-se a análise de raios-X. A análise dos difratogramas possibilitou um estudo tanto qualitativo quanto quantitativo das fases presentes.

Na Figura 4.4 é apresentado o difratograma de raios-X de um eletrodo de Pt.

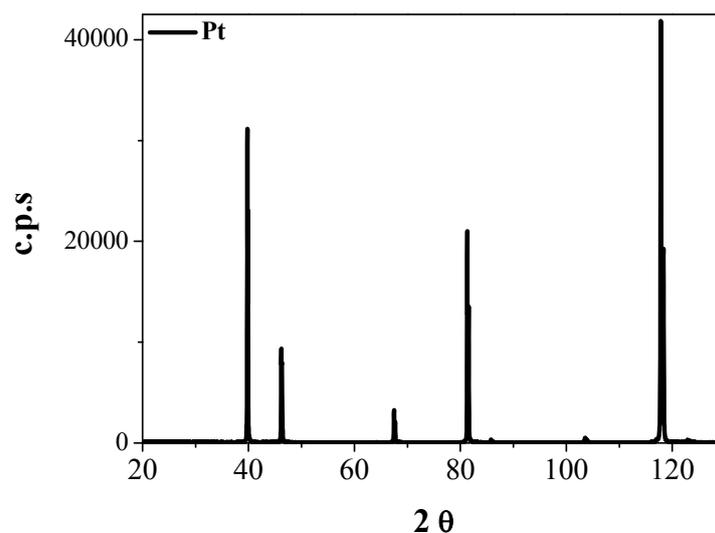


Figura 4.4 – Difratograma de um eletrodo de Pt bulk.

Analisando a Figura 4.4 é possível prever relações de intensidades bem como posições de 2θ na qual eletrodos de Ti/Pt apresentaram picos característicos de Pt. As Figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam os difratogramas dos eletrodos tratados termicamente a 300 e 600 °C quando preparados pelas resinas 1, 2, 3 e 4 respectivamente. Estes difratogramas apresentados são referentes aos mesmos eletrodos de Ti/Pt, com os quais se obteve as distintas áreas eletroativas descritas anteriormente.

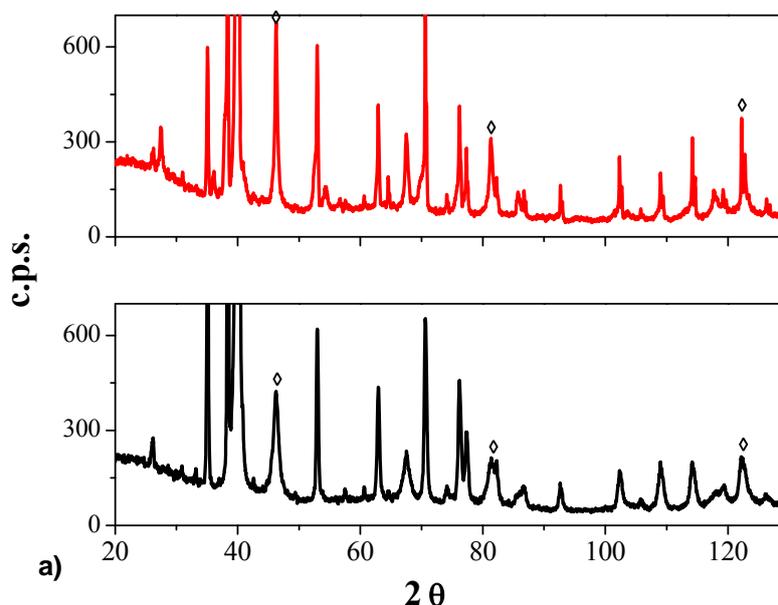


Figura 4.5 – Difratogramas dos eletrodos de Ti/Pt preparados por 3 camadas das resinas: (1) 1:8:32. ◊ Pt. ____ 300 °C e ___ 600 °C.

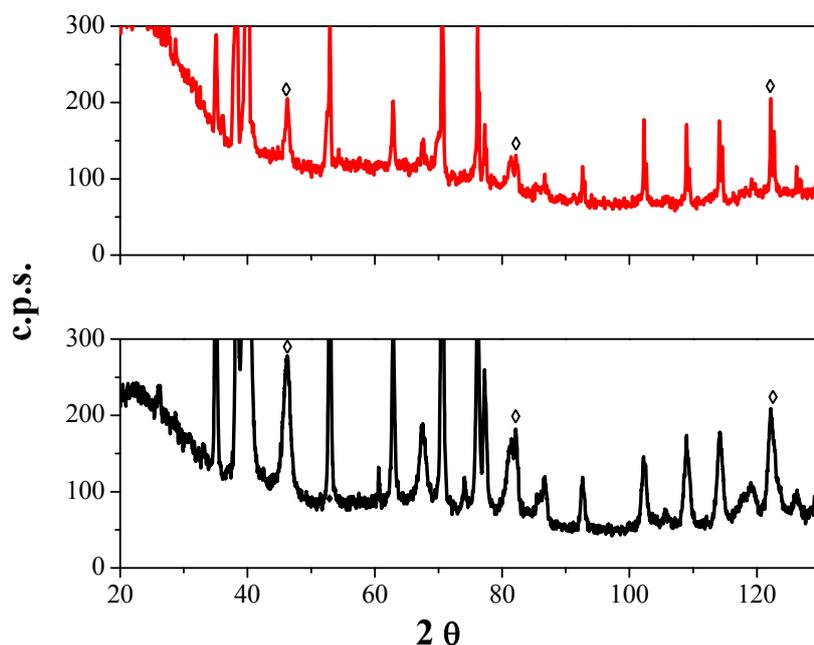


Figura 4.6 – Difratomogramas dos eletrodos de Ti/Pt preparados por 3 camadas das resinas: (2) 1:12:48. ◊ Pt. ___ 300 °C e ___ 600 °C.

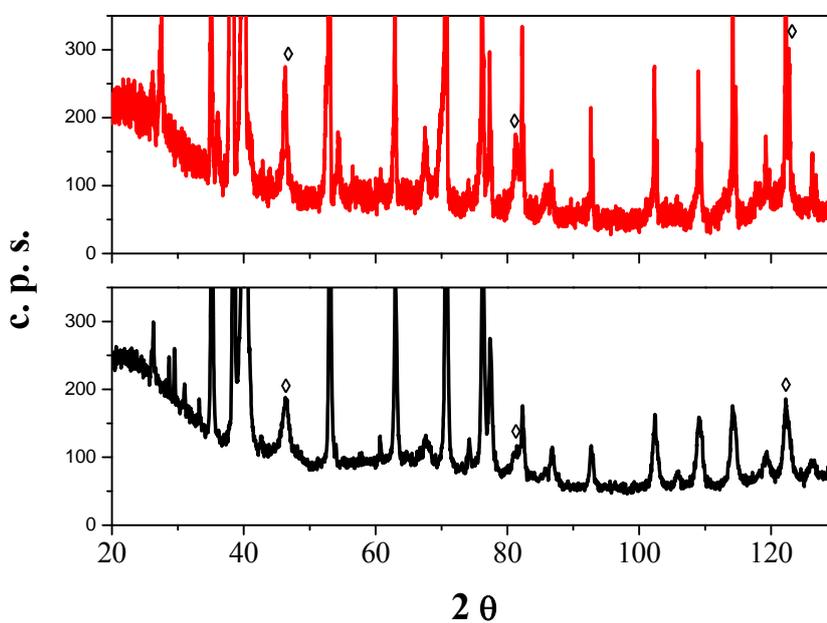


Figura 4.7 – Difratomogramas dos eletrodos de Ti/Pt preparados por 3 camadas das resinas: (3) 1:8:64. ◊ Pt. ___ 300 °C e ___ 600 °C.

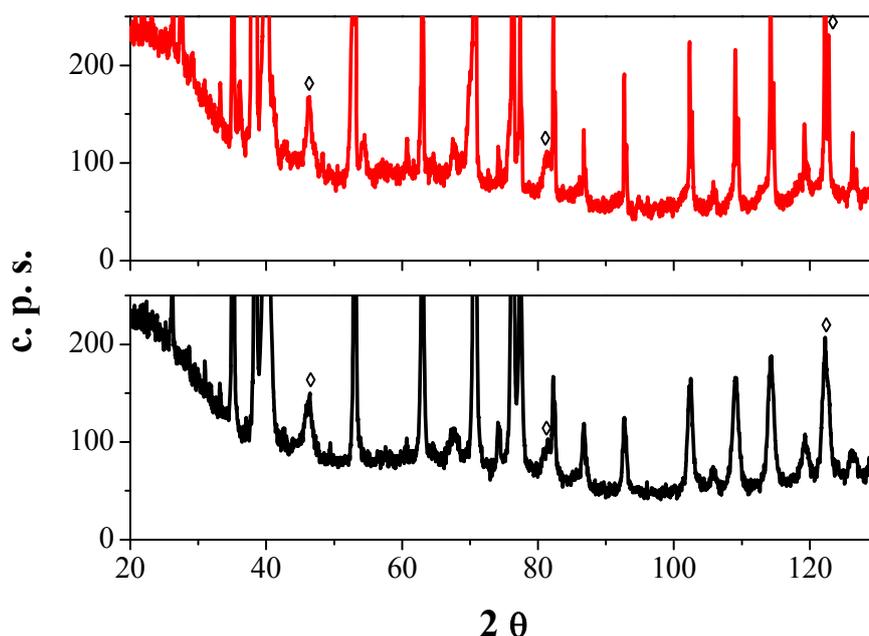


Figura 4.8 – Difratomogramas dos eletrodos de Ti/Pt preparados por 3 camadas das resinas: (4) 1:12:96. ◇ Pt. ___ 300 °C e ___ 600 °C.

Todos os picos nos difratogramas que não são atribuídos a Pt (◇), são referentes ao Ti ou seus óxidos. Embora o pico de difração 100 % associado ao substrato de Ti esteja sobreposto ao pico de difração 100 % da Pt, como pode ser visto nas Figuras 4.5 a 4.8, foi possível determinar que os constituintes principais dos filmes preparados pelo método dos precursores poliméricos para as 4 resinas, com diferentes razões molares de Pt:AC:EG, é a Pt metálica.

Os filmes de Pt são muito finos, uma vez que se observa os picos de Ti de forma intensa (JCPDS File Card number PDF#44-1294). Os picos de Pt estão presentes em $2\theta = 46,243^{\circ}$, $2\theta = 81,286^{\circ}$ e $2\theta = 122,807^{\circ}$ de acordo com JCPDS File Card number PDF#04-0802 e com os índices de Miller descritos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Índices de Miller presentes em eletrodos de Ti/Pt em suas respectivas posições de 2θ .

	2θ	hkl
*	46,243°	200
*	81,286°	311
*	122,807°	420
	67,454°	220
	85,712°	222
	103,508°	400
	117,711°	331

* pico observado em eletrodos Ti/Pt.

Comparando o difratograma da Pt (Figura 4.4) com os difratogramas dos eletrodos de Ti/Pt (Figura 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8) nota-se que os picos em $2\theta = 67,454^\circ$ (220), $2\theta = 85,712^\circ$ (222), $2\theta = 103,508^\circ$ (400) e $2\theta = 117,711^\circ$ (331) não apresentam picos nos eletrodos de Ti/Pt. Além disso, há diferenças nas intensidades dos picos, uma vez que a relação entre os picos 200 e 420 se mostraram distintas em cada um dos 8 eletrodos de Ti/Pt. Calculando o quociente entre I_{200} e I_{420} , nota-se que o pico situado em $2\theta = 122,807^\circ$ (420) apresenta menor intensidade nos eletrodos de Ti/Pt – 1, 2 e 3, mesma intensidade nos eletrodos Ti/Pt – 4 e 5 e maior intensidade em comparação com I_{200} . Estes dados estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Relações de intensidade entre os picos de face cristalina 200 e 420.

Eletrodo Ti/Pt	I₂₀₀ / I₄₂₀
1	1,92
2	1,80
3	1,30
4	1,00
5	1,00
6	0,88
7	0,70
8	0,70
Pt bulk	26,2

Calculando a relação dos picos de faces cristalinas 200 e 420 para o eletrodo de Pt bulk apresentado na Figura 4.4, conclui-se que este pico apresenta baixa intensidade em eletrodos de Pt pura, fato este, não observado para alguns dos eletrodos Ti/Pt. Provavelmente, estas alterações na microestrutura pode estar relacionado com a existência de orientação na rede cristalina.

O pico de orientação cristalográfica 111 da Pt ($2\theta = 39.743$) não pode ser observado, pois este aparece na mesma região 2θ do Ti ($2\theta = 40.170$). Este comportamento, foi observado para todos os eletrodos.

A verificação da dependência das intensidades dos picos com as temperaturas de calcinação, podem ser melhor visualizadas na Figura 4.9.

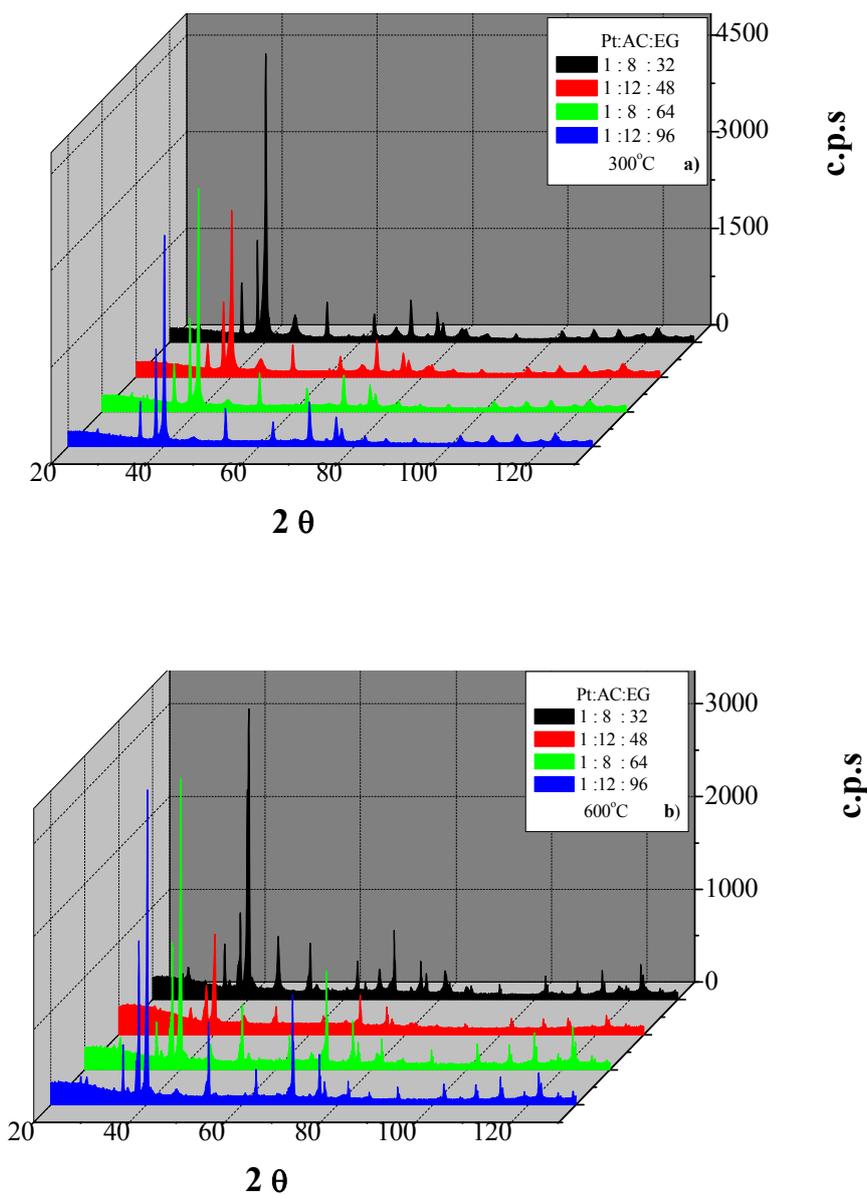


Figura 4.9 - Difratomogramas dos eletrodos de Ti/Pt tratados termicamente a 300 (a) e 600 °C (b) preparados por 3 camadas.

Percebe-se que o pico da Pt de orientação cristalográfica 200 ($2\theta = 46.243^\circ$), é menos intenso tanto a 300 quanto a 600 °C à medida que é obtido pelas resinas 1, 2, 3 e 4 as quais apresentam razões molares de 1:8:32, 1:12:48, 1:8:64 e 1:12:96 respectivamente. Isto indica que estes filmes são

mais finos e tal processo provavelmente se deve a cinética de degradação das resinas e sinterização dos grãos de platina. Calculando o tamanho médio dos cristalito de Pt, através da equação de Scherer [68], foi possível notar a variação deste com a temperatura. Para tanto, usou-se o pico $2\theta = 46.243^{\circ}$ (200), o qual mostrou significativa variação do tamanho de cristalito com a temperatura de tratamento térmico.

Com o objetivo de se entender melhor a variação do tamanho de cristalito de Pt em relação as variáveis que o determinam, foi feito um planejamento fatorial 2^3 . Devido o alto custo referente a medidas de raios-X e principalmente dependerem longo tempo, estas, não foram realizadas em duplicata; motivo pelo qual não serão calculados valores estatísticos tais como os efeitos e erros.

A Figura 4.10 é uma representação das respostas obtidas em um planejamento fatorial 2^3 , e pode ser feita usando uma representação na forma de cubo. Nesta, as 8 respostas (tamanho do cristalito) ocupam os vértices do cubo individualmente. O cubo é posicionado de forma que cada eixo seja um fator estudado em seus respectivos níveis como anteriormente descrito.

Aparentemente, o efeito AC:EG não apresenta grande peso estatístico, uma vez que os valores inerentes aos níveis – e + são aproximadamente constante. Quanto ao nível Pt:AC, quando avaliados seus níveis – e + à 300°C , estes não mostram variações significativas, uma vez que podemos ter associados aos resultados erros experimentais. Contudo, este fator quando estudado a 600°C mostra grandes variações. A variável que apresenta maior significância estatística é a T / $^{\circ}\text{C}$. Percebe-se um fator de aproximadamente 1,8 entre os níveis + e – quando analisados na razão 1:8 de AC:EG. Quando analisados na razão 1:4 AC:EG esta variável apresenta um fator de aproximadamente 2,25.

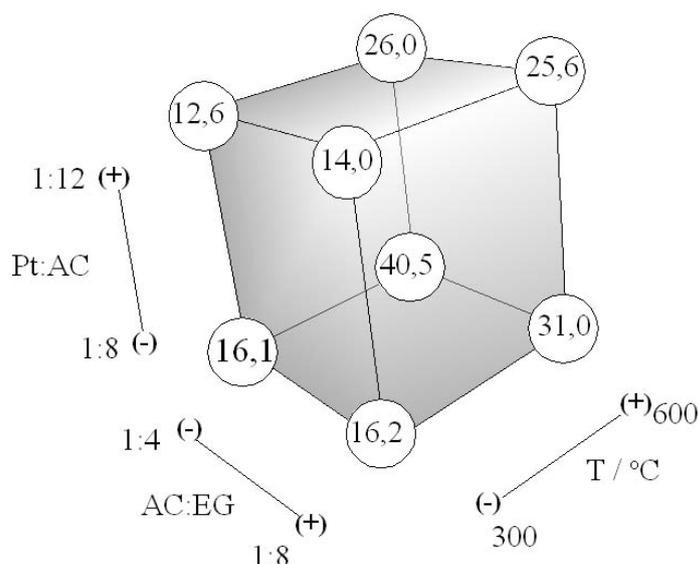


Figura 4.10 – Diagrama para interpretação dos resultados obtidos no planejamento fatorial 2^3 . As respostas no vértice do cubo são os tamanhos dos cristalitos referentes à $2\theta = 46.243^\circ$ (200).

Analisando a variação do tamanho de cristalito de uma dada resina apenas com a temperatura, pode-se propor que 600°C fornecem cristalitos maiores que 300°C , evidenciando uma relação direta entre o aumento do tamanho de cristalito e temperatura. Estes resultados estão apresentados na Figura 4.11.

A partir da lei de Bragg [68] é possível calcular a distância entre dois planos cristalográficos (distância interplanar), ou seja, a distância perpendicular da origem do plano mais próximo comumente denotada como d_{hkl} . O índice de Miller $hkl = 200$ da Pt está datado em fichas cristalográficas (JCPDS PDF# 04-0802) em $2\theta = 46.243^\circ$ com valor de $1,961 \text{ \AA}$.

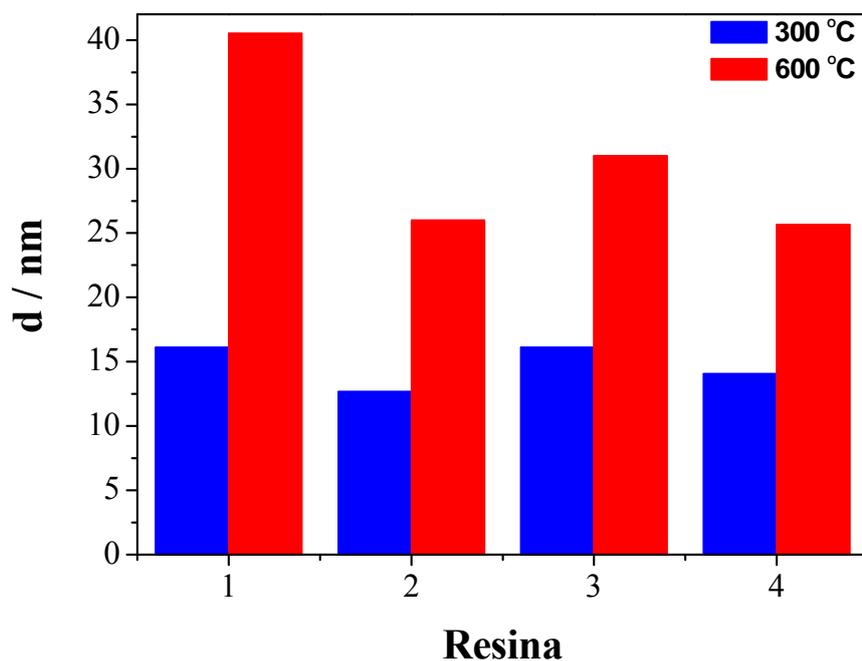


Figura 4.11 – Variação do tamanho do cristalito referente à $2\theta = 46.243^\circ$ (200) obtido de difratogramas dos eletrodos de Ti/Pt tratados termicamente a 300 e 600 °C preparados por 3 camadas.

Contudo, um pequeno deslocamento na região de 2θ é observado nos 8 difratogramas dos eletrodos de Ti/Pt. Estas distâncias interplanares podem ser analisadas na Figura 4.12

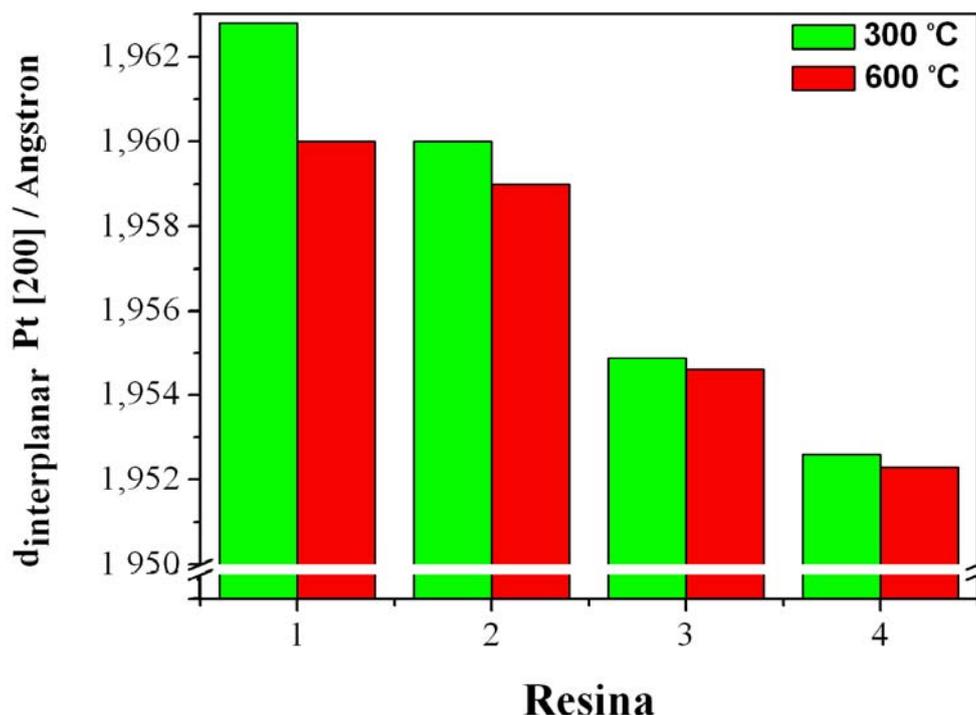


Figura 4.12 – Variação da distância interplanar referente à $hkl = 200$ da Pt, obtido nos difratogramas dos eletrodos de Ti/Pt tratados termicamente a 300 e 600 °C pelas 4 resinas.

Observa-se que para qualquer uma das resinas, a distância interplanar é aproximadamente igual quando tratadas termicamente a 300 e 600 °C. Contudo, observa-se que para uma mesma temperatura, a distância interplanar diminui no sentido da resina 1 até 4.

Como será discutido mais adiante, tais modificações na microestrutura destes eletrodos pode acarretar alterações no comportamento eletrocatalítico destes, uma vez que, distintos eletrodos exibiram distintas atividades eletrocatalíticas.

4.3.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As características superficiais dos filmes preparados a 300 e 600 °C utilizando as quatro composições de resinas foram estudadas por MEV visando analisar a correlação entre o decréscimo da área eletroativa e a morfologia dos filmes. No intuito de se comparar as modificações morfológicas dos filmes finos de Pt frente o substrato de Ti jateado, bem como o recobrimento destes filmes, a Figura 4.13 mostra a micrografia do substrato de Ti jateado e tratado em ácido oxálico a quente.

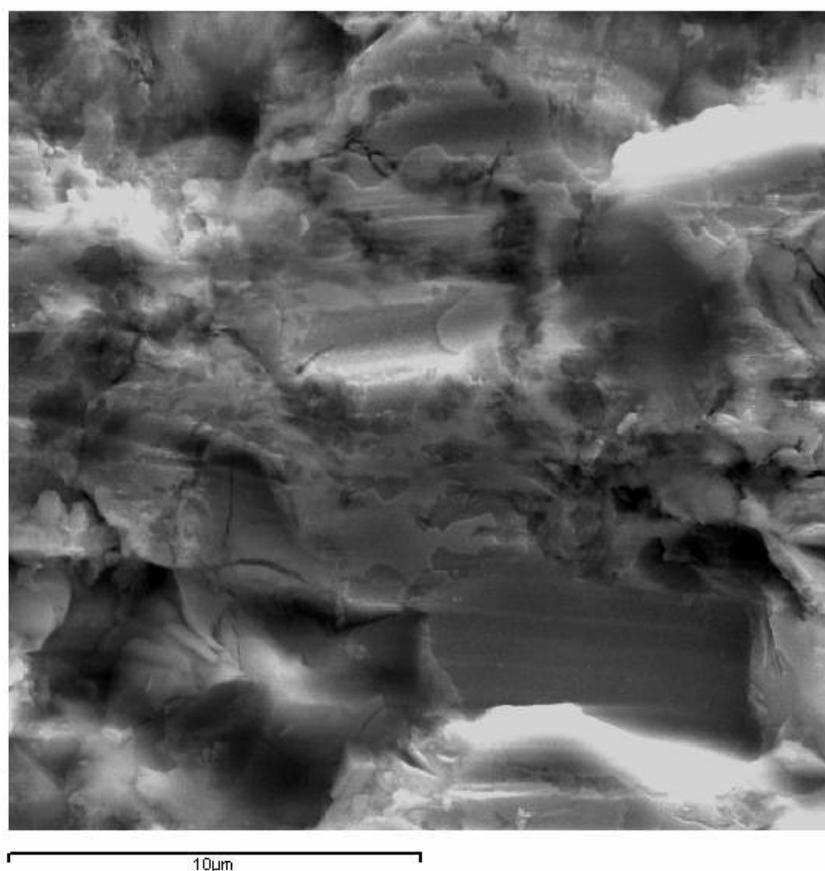
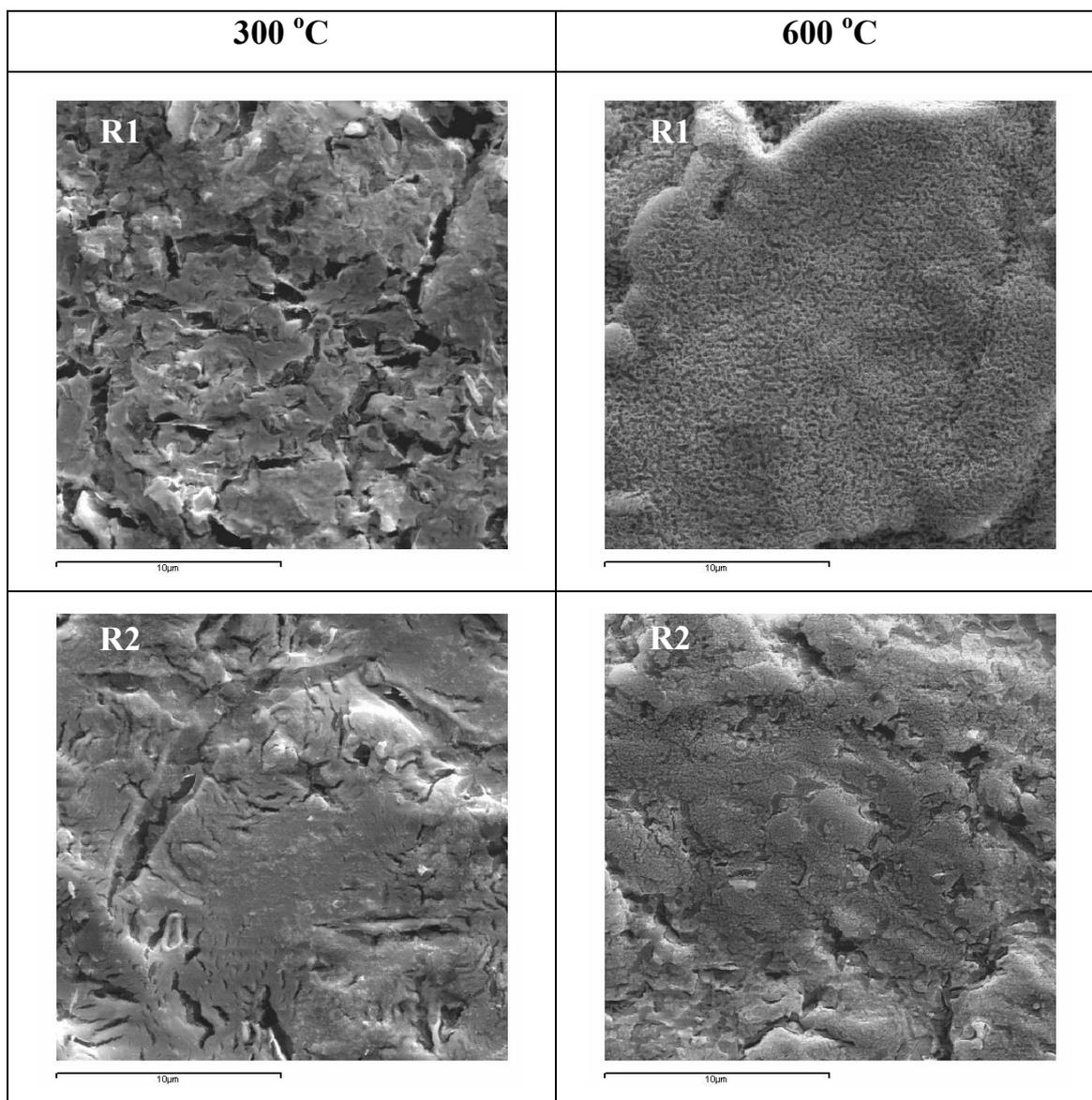


Figura 4.13 - Micrografia do substrato de Ti jateado e tratado em ácido oxálico a quente. 3000 X.

A Figura 4.14 apresenta as micrografias para os eletrodos preparados sobre as condições descritas anteriormente no planejamento fatorial, como mostra a Tabela 4.1 na página 50.



Micrografias dos eletrodos de Ti/Pt preparados a partir de distintas resinas precursoras a 300 ou 600 °C. R1, R2, R3 e R4: Resina 1 (1:8:32), Resina 2 (1:12:48), Resina 3 (1:8:64) e Resina 4 (1:12:96) respectivamente. 3000 X

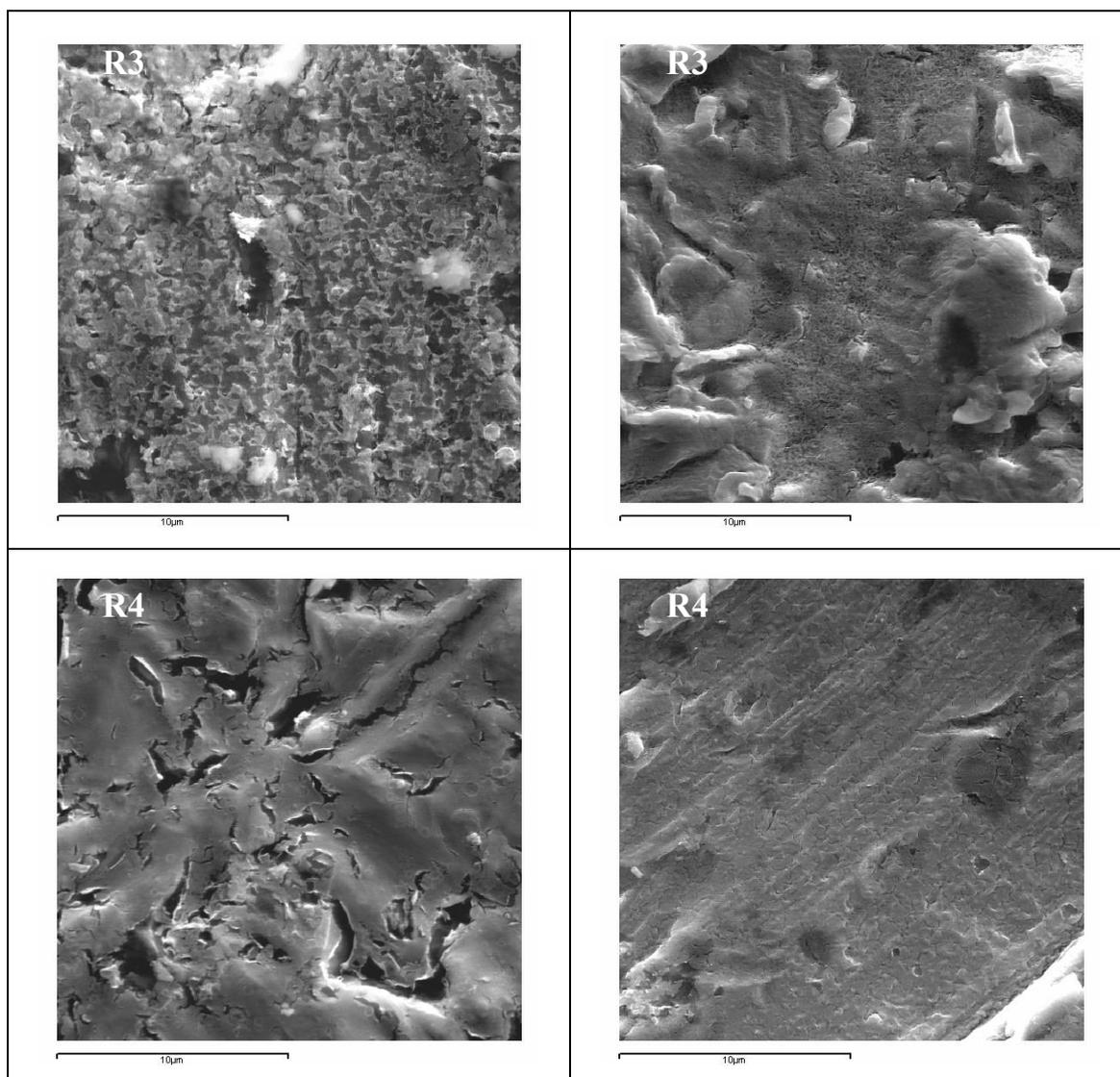


FIGURA 4.14 - Micrografias dos eletrodos de Ti/Pt preparados a partir de distintas resinas precursoras a 300 ou 600 °C. R1, R2, R3 e R4: Resina 1 (1:8:32), Resina 2 (1:12:48), Resina 3 (1:8:64) e Resina 4 (1:12:96) respectivamente. 3000 X

Nota-se, na Figura 4.14, uma concordância qualitativa entre a morfologia e as áreas eletroativas calculadas. Percebe-se que, para uma dada composição de resina, a morfologia é mais compacta, com menor número de

irregularidades superficiais e microdeformações quando tratados termicamente a 600 °C. Nesta temperatura, a quantidade de rachaduras trincas e vales é menor comparada com aqueles tratados termicamente a 300 °C.

Uma vez calculadas as áreas eletroativas pela região de dessorção de hidrogênio, pôde-se observar que R1, (resina com composição molar de Pt:AC:EG de 1:8:32), tratada termicamente a 300 °C, apresenta a maior área eletroativa (30,3 cm²) e que R4 (resina com composição molar de Pt:AC:EG de 1:12:96) tratada termicamente a 600 °C apresenta a menor área eletroativa (6,2 cm²). Comparando as micrografias percebe-se que R4 tratada termicamente a 600 °C apresenta uma morfologia mais compacta e com menos irregularidades superficiais do que R1 tratada termicamente a 300 °C. Esta correlação entre o decréscimo da área eletroativa e a morfologia em estudo pode ser explicada através dos processos de sinterização. A Figura 4.15 apresenta os valores de espessura com o aumento da temperatura através das micrografias laterais e estão sumarizados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Valor das espessuras (µm) dos eletrodos Ti/Pt preparados a partir de três camadas das resinas 1 e 4.

Eletrodo Ti/Pt	δ / µm
1	60,0
2	39,9
3	-
4	-
5	-
6	-
7	19,1
8	6,71

Não foi possível realizar micrografias laterais dos eletrodos preparados pelas resinas 2 e 3 devido a não planaridade dos substratos.

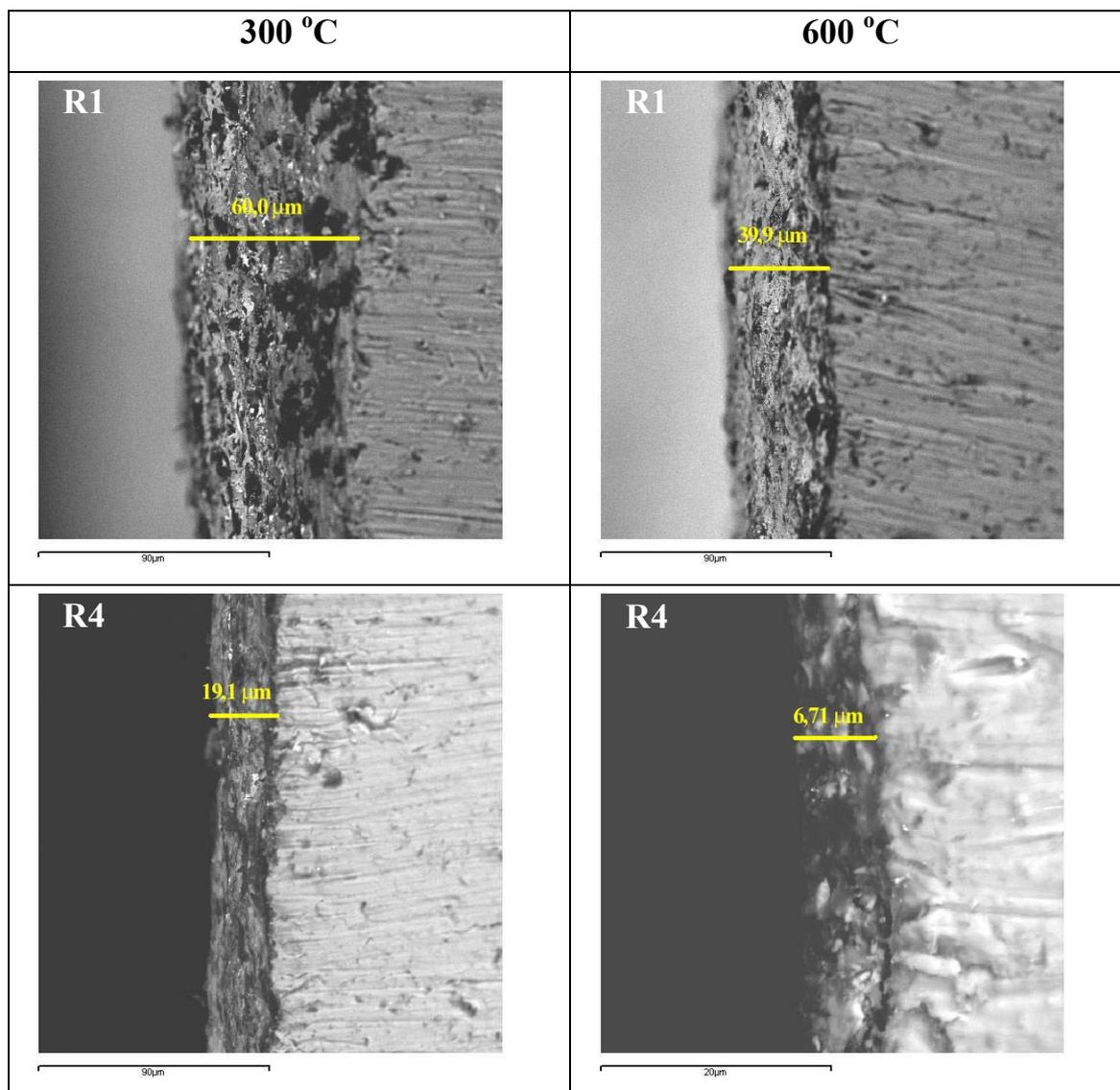
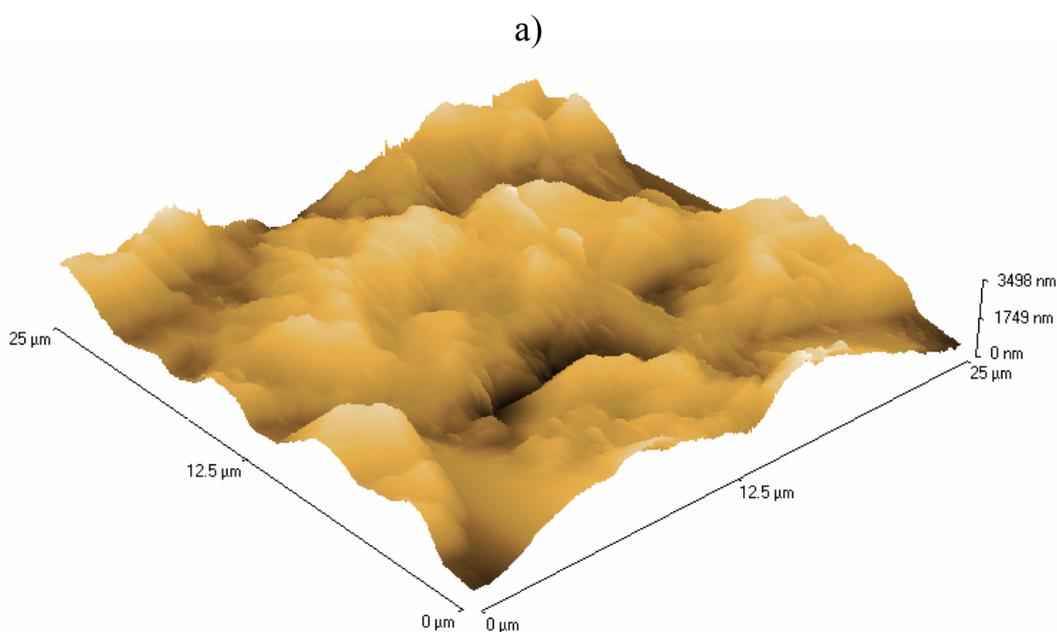


FIGURA 4.15 - Micrografias dos eletrodos de Ti/Pt preparados a partir de distintas resinas precursoras e temperaturas. R1, R2, R3 e R4: Resina 1 (1:8:32), Resina 2 (1:12:48), Resina 3 (1:8:64) e Resina 4 (1:12:96) respectivamente. 3000 X

4.3.3 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Através da técnica de microscopia de força atômica, é possível visualizar e mensurar a rugosidade média do substrato antes e após o depósito de Pt. Estas imagens podem ser vistas na Figura 4.16. O estudo de microscopia de força atômica foi feito para o eletrodo Ti/Pt - 8, o qual apresentou menor área eletroativa, no intuito de estudar, caso ocorresse, a variação da rugosidade média quadrática (RMS) do substrato e do filme.



Imagens tridimensionais de microscopia de força atômica. a) Ti jateado b) Ti/Pt, 3 camadas, solução precursora 1:12:96 (Pt:AC:EG), tratados termicamente a 600 °C.

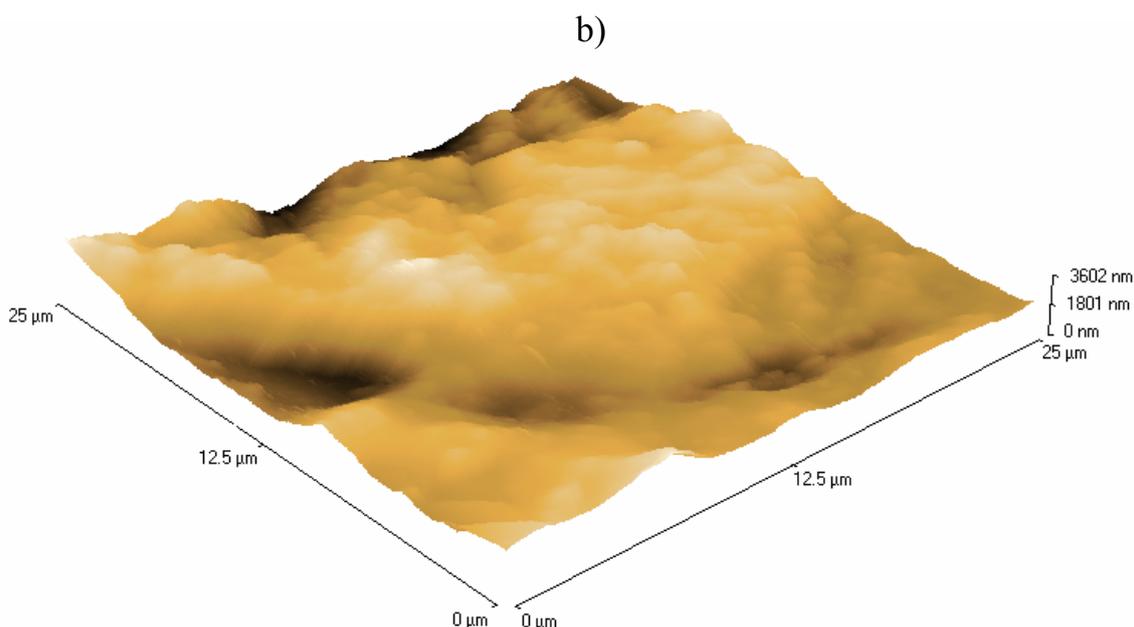


Figura 4.16 – Imagens tridimensionais de microscopia de força atômica. a) Ti jateado b) Ti/Pt, 3 camadas, solução precursora 1:12:96 (Pt:AC:EG), tratados termicamente a 600 °C.

Apesar do processo de deposição do filme de Pt sobre Ti ter sido efetuado três vezes, mesmo assim a rugosidade média do substrato de Ti (uma vez que este é jateado) determina a rugosidade média do filme de Ti/Pt, o que é indicativo de um filme fino. Na Tabela 4.8, são apresentados os dados de RMS para o Ti e Ti/Pt - 8.

Usando a Tabela 4.8 é possível notar que a rugosidade do filme de Pt depende da rugosidade média do substrato, uma vez que o Ti apresentou rugosidade média de aproximadamente 611,62 nm, valor próximo a 644,85 nm do filme de Pt.

Tabela 4.8 – Rugosidade média quadrática do substrato de Ti e do eletrodo Ti/Pt - 8 preparado com três camadas da resina 4 e tratado termicamente a 600 °C.

Rugosidade (nm) - Ti	Rugosidade (nm) - Ti/Pt
601,2	643,02
622,04	646,70
<i>Média:</i> 611,62 ± 14,73	<i>Média:</i> 644,85 ± 2,60

4.4 – ENVELHECIMENTO DA RESINA

Durante o estudo das caracterizações eletroquímica dos eletrodos de Ti/Pt, um dos grandes obstáculos encontrados foi a reprodutibilidade das áreas eletroativas para uma mesma resina. Observou-se que estas resinas envelhecem com o tempo, não levando a eletrodos com as mesmas áreas eletroativas para as mesmas condições de síntese. A Figura 4.17 apresenta este fato.

Eletrodos obtidos usando a resina 4 à 600 °C recém preparada levam a áreas eletroativas de aproximadamente 6,5 cm² ao passo que para a resina preparada 6 meses antes da preparação do eletrodo, nas mesmas condições, levam a áreas eletroativas de aproximadamente 13,0 cm².

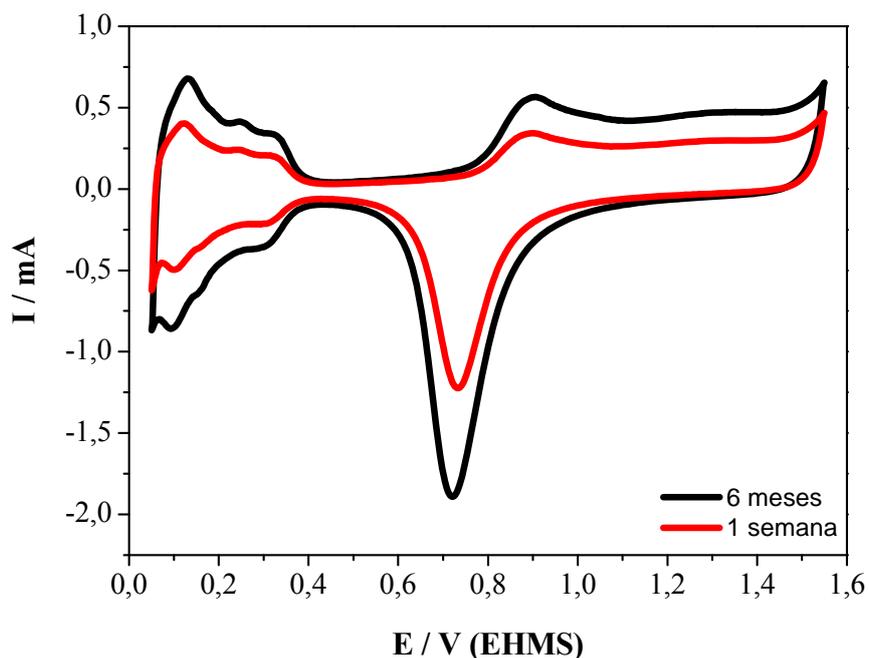


Figura 4.17 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Ti/Pt preparados por 3 camadas da resina 4 e tratados termicamente à 600 °C. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. 0,1M HClO_4 . $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Esta variação na área eletroativa dos eletrodos de Ti/Pt com o envelhecimento da resina, provavelmente se deve a mudanças no grau de entrecruzamento das cadeias poliméricas bem como possível hidratação das mesmas. Estudos mais aprofundados destas variações na composição polimérica podem ser obtidos através de técnicas de TG e DSC, os quais estão além dos objetivos deste trabalho.

4.5 – PREPARAÇÃO DE FILMES DE Pt SOBRE Nb

As informações mais antigas sobre o uso de nióbio datam de 1925, referindo-se à substituição do tungstênio na produção de ferramentas de aço. No início da década de 1930, o nióbio passou a ser utilizado na prevenção

de corrosão intergranular em aços inoxidáveis. Até a descoberta quase simultânea de depósitos de pirocloro no Canadá (Oka) e no Brasil (Araxá), na década de 1950, o uso do nióbio era limitado pela oferta limitada (era um subproduto do tântalo) e custo elevado. Com a produção primária de nióbio, o metal tornou-se abundante e ganhou importância no desenvolvimento de materiais de engenharia.

Na década de 1950, com o início da corrida espacial, aumentou muito o interesse pelo nióbio, o mais leve dos metais refratários. Ligas de nióbio, como Nb-Ti, Nb-Zr, Nb-Ta-Zr, foram desenvolvidas para utilização nas indústrias espacial e nuclear, e também para fins relacionados à supercondutividade. Os tomógrafos de ressonância magnética para diagnóstico por imagem, utilizam magnetos supercondutores feitos com a liga NbTi.

A descoberta de que a adição de uma pequena quantidade de nióbio ao aço carbono comum melhorava consideravelmente as propriedades deste, levou à utilização em grande escala do conceito de microliga, com grandes vantagens econômicas para a engenharia estrutural, para a exploração de óleo e gás e para a fabricação de automóveis. Atualmente, os aços microligados respondem por 75% do consumo de nióbio.

No intuito de se investigar o efeito do substrato sobre as propriedades da Pt, depositou-se Pt sobre Nb e estudou-se os parâmetros da preparação destes eletrodos: temperaturas de tratamento térmico de 300 e 600 °C. Foi usada a resina 4 e feitos três ciclos de pincelamento.

O tratamento do substrato de Nb e Ti foram os mesmos (página 28).

Não foi possível a obtenção de eletrodos de Nb/Pt a 600 °C devido a não formação do filme de Pt, o qual se despreendeu logo após o primeiro ciclo de tratamento térmico. Provavelmente, isto ocorreu devido a

formação de Nb_2O_5 sobre o substrato. Contudo, foi possível a confecção de eletrodos de Nb/Pt quando tratados termicamente em temperaturas de $300\text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 4.18 ilustra a voltametria obtida.

Nota-se, na Figura 4.18, a semelhança nos voltamogramas dos eletrodos de Nb/Pt, Ti/Pt – 8 e Pt bulk em meio de HClO_4 0,1M. Percebe-se também um menor sobrepotencial para a evolução de hidrogênio em eletrodos de Nb/Pt.

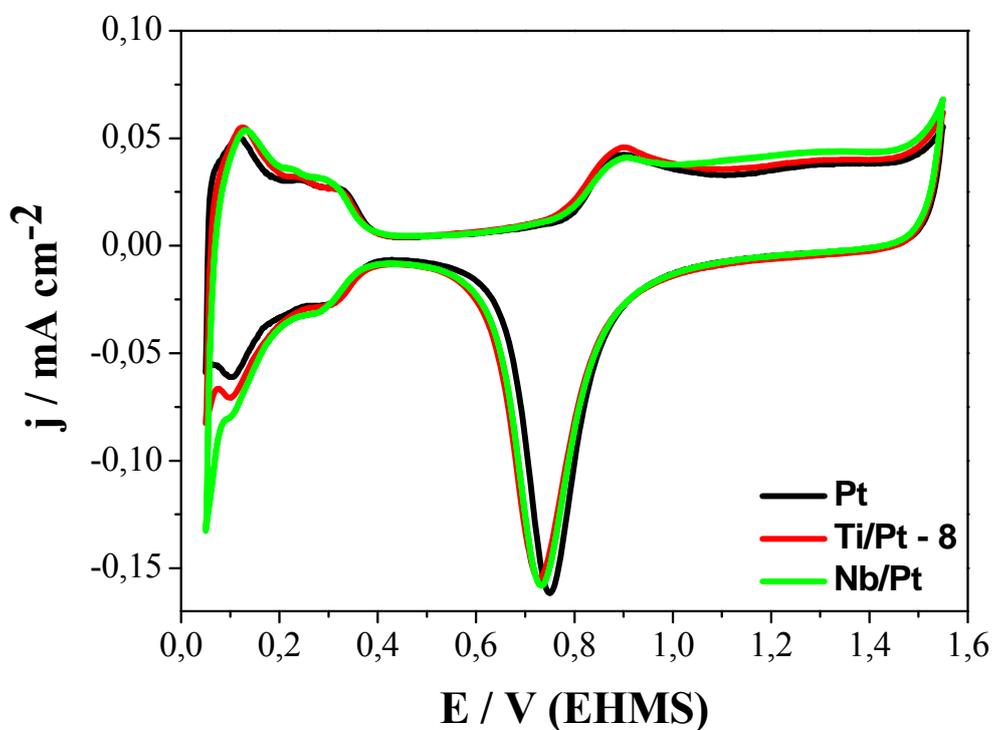


Figura 4.18 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt bulk, Ti/Pt – 8 e Nb/Pt preparado por 3 camadas da resina 4 e tratado termicamente à $300\text{ }^\circ\text{C}$. $v = 50\text{ mV s}^{-1}$. HClO_4 0,1M. $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

4.6 – ELETRO-OXIDAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS

4.6.1 – ELETRO-OXIDAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS SOBRE Ti/Pt

4.6.1.1 – ELETRO-OXIDAÇÃO DE METANOL

Um dos objetivos do presente trabalho foi confeccionar eletrodos de Pt sobre substratos economicamente viáveis tais como Ti. Uma vez otimizados os parâmetros da confecção dos eletrodos, a próxima etapa será estudar a atividade eletrocatalítica destes na oxidação de pequenas moléculas orgânicas, e finalmente, estudar a atividade catalítica de eletrodos binários do tipo $\text{Ti/RuO}_{2(x)}\text{Pt}_{(1-x)}$ preparados pelo método de Pechini.

A técnica de planejamento fatorial, descrita anteriormente neste trabalho, propiciou a obtenção de 8 eletrodos. Nesta seção serão estudadas as atividades catalíticas destes, frente reações de oxidação de pequenas moléculas orgânicas tais como: metanol, etanol, ácido fórmico e formaldeído. Será estudada a oxidação de metanol em todos os 8 eletrodos, com o intuito de comparar as diferentes atividades catalíticas. A oxidação de etanol, ácido fórmico e formaldeído será estudada apenas em eletrodos Ti/Pt que apresentaram maior (Ti/Pt – 1) e menor (Ti/Pt – 8) área eletroativa, respectivamente.

Num primeiro instante, fez-se o estudo da eletro-oxidação de metanol em eletrodos de Ti/Pt apresentando menor área, indicado na triagem das variáveis em seus respectivos níveis durante o planejamento fatorial. Sua atividade eletrocatalítica foi comparada à da Pt, sempre tendo a densidade de corrente como o quociente entre a corrente e a área eletrocatalítica.

O perfil voltamétrico da eletro-oxidação de metanol em Pt e Ti/Pt - 8 é mostrado na Figura 4.19. Devemos enfatizar que o incremento da atividade catalítica dos eletrodos de Ti/Pt – 8 comparados a Pt bulk se deve ao aumento de atividade real destes, uma vez que todos os valores de corrente estão normalizados pela área eletroativa.

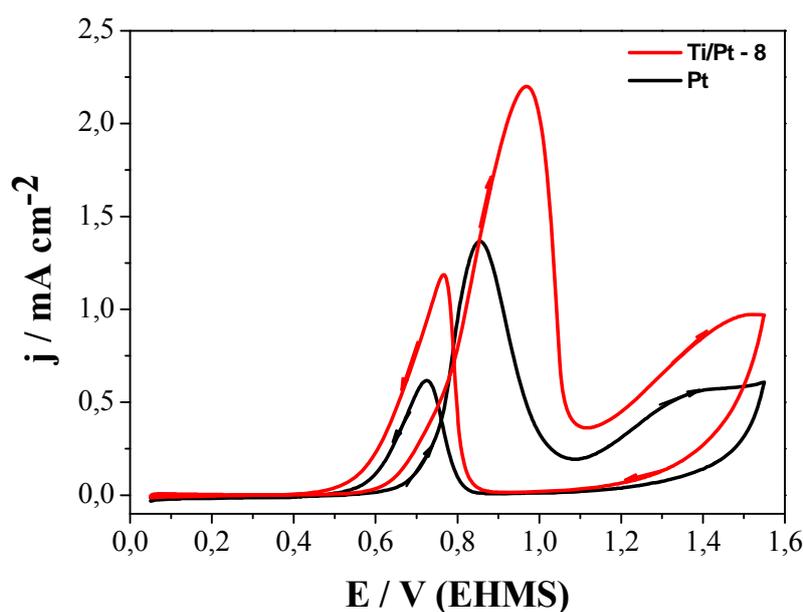


Figura 4.19 – Perfil voltamétrico da oxidação eletroquímica de metanol 0,5M em meio de HClO₄ 0,1M sobre Pt e Ti/Pt - 8. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

O perfil voltamétrico na direção positiva de potenciais, referente à oxidação de metanol sobre Pt é caracterizado por dois picos, 0,85 e 1,25 V [11, 73]. O primeiro processo é atribuído a remoção das espécies adsorvidas/desidrogenadas oriundas da oxidação do metanol (CO_{ads} por exemplo), pelas espécies oxigenadas presentes na superfícies do metal, como PtOH [74, 75]. Durante este processo, que ocorre em 0,85 V, podem ser formadas as espécies CO, CO₂, HCOOH, HCOH e HCOOCH₃, e há, posteriormente, a readsorção do metanol [11, 38]. Sabe-se que para o segundo

processo anódico (1,25 V), as principais espécies produzidas são HCOH, CO₂ e HCOOH [38, 76]. Durante a varredura na direção de potenciais mais negativos, observa-se um pico em 0,69 V, referente à re-oxidação de metanol adsorvido, entre outras espécies.

Os processos descrito anteriormente na eletro-oxidação de metanol sobre eletrodos de Pt, podem ser descritos também para os eletrodos de Ti/Pt - 8. Contudo, há um deslocamento para potenciais mais anódicos nos picos de Ti/Pt - 8 referentes a cada processo. Nota-se que o pico referente a eletro-oxidação de metanol, deslocou 0,09 V para potenciais mais positivos em relação a Pt. O pico de re-oxidação de CO e outras espécies adsorvidas em Ti/Pt - 8 deslocou 0,02 V para potenciais mais positivos, em relação a Pt. Além disso, os eletrodos de Ti/Pt - 8 apresentaram um aumento de 165,5 % na eletro-oxidação de metanol e 204,5 % na re-oxidação de CO e outras espécies adsorvidas, quando comparado com o eletrodo de Pt.

É importante ressaltar que, esta variação na densidade de corrente não implica que o mecanismo de reação seja o mesmo, quando comparamos os eletrodos de Pt com Ti/Pt - 8. Deve ser lembrado que os valores de correntes estão normalizados pela área eletroativa dos eletrodos de Pt e Ti/Pt - 8, respectivamente, e que este incremento na densidade de corrente dos eletrodos de Ti/Pt - 8 se deve a maior atividade catalítica destes.

Com o objetivo de se verificar a variação da densidade de corrente com a velocidade de varredura, fez-se eletro-oxidações de metanol 0,5M em HClO₄ 0,1M em distintas velocidades de varredura, uma vez que os autores trabalham com distintas velocidades de varredura. A Figura 4.20 mostra os perfis voltamétricos das eletro-oxidações. Nota-se nesta, um aumento na densidade de corrente e um deslocamento do potencial de pico

para potenciais mais positivos à medida que a velocidade de varredura aumenta, o que se deve ao efeito da queda ôhmica.

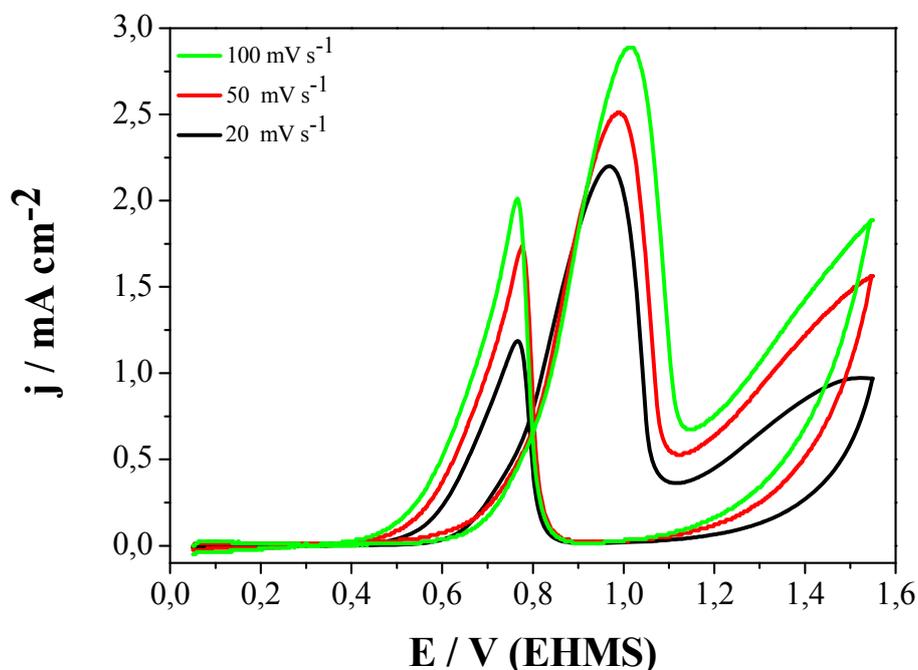


Figura 4.20 - Perfil voltamétrico da oxidação eletroquímica de metanol 0,5M em meio de HClO_4 0,1M sobre Ti/Pt - 8. $v = 20, 50$ e 100 mV s^{-1} . $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Experimentos cronoamperométricos são muito importante no estudo da taxa de envenenamento da superfície de eletrocatalisadores na evolução temporal das reações de eletro-oxidação. A comparação entre os eletrodos de Pt e Ti/Pt - 8 sob condição de polarização constante de potencial para oxidação de metanol 0,5M em HClO_4 0,1M a 0,6V durante 15 minutos é mostrada a Figura 4.21.

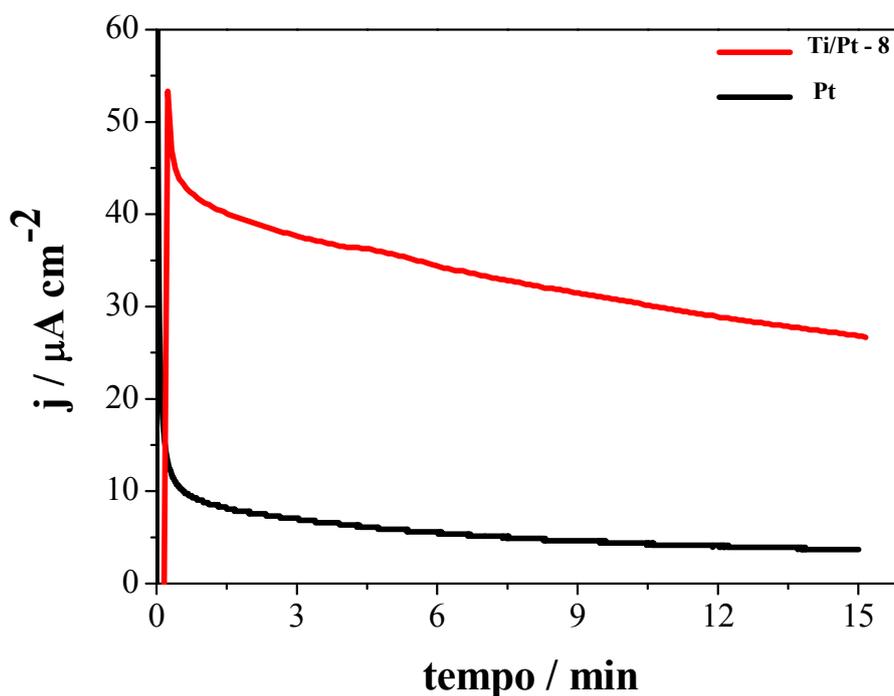


Figura 4.21 - Perfil cronoamperométrico da oxidação eletroquímica de metanol 0,5M em HClO_4 0,1M em Pt e Ti/Pt - 8. $E_{ox} = 0,6\text{V}$. $t = 15\text{min}$.

Como pode ser visto na Figura 4.21, após 15 minutos de polarização constante de potencial, a densidade de corrente a 0,6V é aproximadamente 7,5 vezes maior para o eletrodo de Ti/Pt - 8 do que para Pt. Este fato indica que a estrutura Ti/Pt - 8 diminui o efeito de envenenamento por espécies fortemente adsorvidas, por exemplo, CO gerado durante a oxidação de metanol como descrito anteriormente.

Foram realizados estudos cronoamperométricos em diferentes condições de polarização constante de potencial nos eletrodos de Ti/Pt - 8, no intuito de se comparar com diferentes potenciais utilizados na literatura e de avaliar quais possíveis condições de operação em células à combustíveis em comparação com os potenciais utilizados e as densidades de corrente geradas. A Figura 4.22 ilustra estes perfis cronoamperométricos.

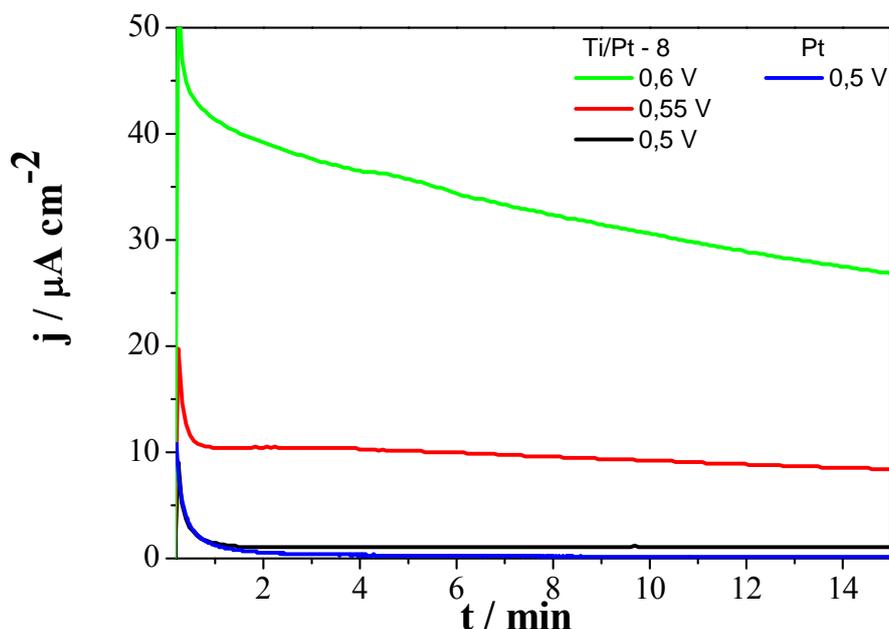


Figura 4.22 - Perfil cronoamperométrico da oxidação eletroquímica em diferentes potenciais. Ti/Pt - 8. $E_{ox} = 0,5, 0,55$ e $0,6V$. $t = 15min$. Metanol $0,5M$ em $HClO_4$ $0,1M$. $T = 25^{\circ}C$.

Deve-se ter um compromisso entre densidades de corrente apresentadas e viabilidade econômica; portanto, potenciais acima de $0,6V$ não foram estudados. Verifica-se, na Figura 4.22, que eletrodos de Ti/Pt – 8 apresentam maior atividade catalítica quando comparados a eletrodos de Pt bulk. Este fato é comprovado verificando-se que eletrodos de Pt não apresentam nenhuma densidade de corrente ao final de 15 minutos em comparação a $1,4 \mu A cm^{-2}$ apresentado pelo eletrodo de Ti/Pt – 8 em condições de polarização constante de $0,5V$.

Avaliando as figuras 4.19 e 4.22, percebe-se que eletrodos de Ti/Pt – 8 apresentam densidades de corrente superiores a Pt, mesmo quando estudados a potenciais inferiores.

Os aumentos nas densidades de corrente podem estar relacionado com duas possíveis causas: diferenças na microestrutura cristalina do filme de Pt que se forma pelo método de Pechini; ocasionando tensões na rede cristalina do filme quando comparado com eletrodos de Pt bulk ou um possível sinergismo entre o substrato de Ti e o filme de Pt formado. Caso existisse este sinergismo entre Ti e Pt, seria esperado então, uma variação na atividade catalítica dos eletrodos de Pt quando preparado com outros substratos, para a eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas. A Figura 4.23 compara a atividade catalítica relacionada a eletro-oxidação de metanol 0,5M em HClO₄ 0,1M sobre Pt, Ti/Pt - 8 e Nb/Pt.

Analisando a Figura 4.23, podemos sugerir que o sinergismo entre o filme de Pt e o substrato metálico é pouco provável, pois caso a atividade catalítica fosse função apenas das propriedades estruturais do filme de Pt formado, as curvas de eletro-oxidação de metanol seriam aproximadamente iguais para diferentes substratos, o que de fato foi observado. Nota-se que as densidades de corrente de pico para eletro-oxidação de metanol sobre eletrodos de Nb/Pt e Ti/Pt - 8 são aproximadamente iguais, entretanto, o início do processo de eletro-oxidação em eletrodos de Nb/Pt acontece em potenciais mais negativos, como pode ser visto em potenciais de 0,65 V, região na qual eletrodos Nb/Pt apresentam maiores densidades de corrente.

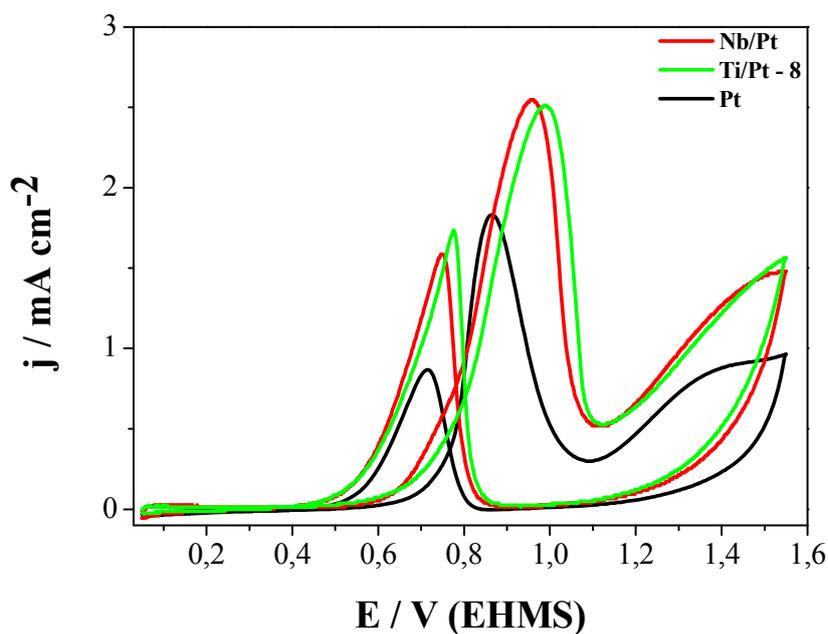


Figura 4.23 - Perfil voltamétrico da oxidação eletroquímica de metanol 0,5M à $v=50 \text{ mV s}^{-1}$ em meio de HClO_4 0,1M sobre Pt, Ti/Pt - 8 e Nb/Pt. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Deve-se ressaltar neste ponto, que as condições de limpeza dos substratos e confecção dos eletrodos de Nb/Pt e Ti/Pt - 8 foram idênticas.

4.6.1.1.1 – ELETRO-OXIDAÇÃO DE METANOL EM TODOS OS ELETRODOS DE Ti/Pt

No sentido de se analisar as diferentes atividades catalíticas dos 8 eletrodos de Ti/Pt, fez-se o estudo da eletro-oxidação de metanol em todos os pontos experimentais fornecidos pelo planejamento fatorial. A Figura 4.24 apresenta a varredura no sentido positivo de potenciais até 1,2 V para melhor visualização das curvas.

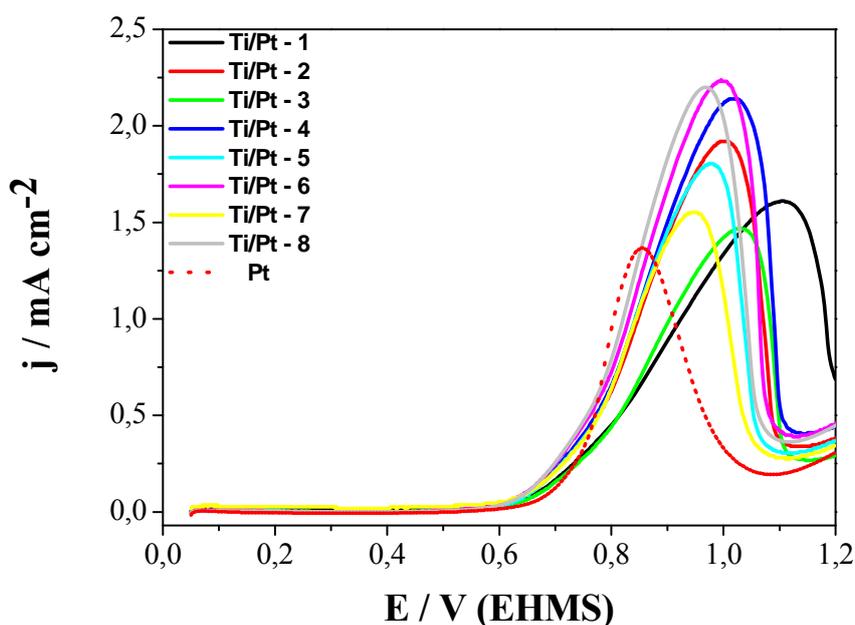


Figura 4.24 - Perfil voltamétrico da oxidação eletroquímica de metanol 0,5M à $v=20 \text{ mV s}^{-1}$ em meio de HClO_4 0,1M sobre 8 eletrodos de Ti/Pt e Pt bulk. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nota-se na Figura 4.24, que a atividade eletrocatalítica dos eletrodos Ti/Pt está intimamente relacionada com as propriedades estruturais e morfológicas dos eletrodos, a qual pode ser mudada variando a composição da resina e temperatura de tratamento térmico; uma vez que todas as densidades de corrente estão normalizadas pela área eletroativa. Percebe-se que cada um dos 8 eletrodos preparados fornecem densidades de corrente e potenciais de pico distintos. Todos os valores de densidade de corrente de pico dos eletrodos Ti/Pt são maiores do que Pt bulk. Apesar de todos os eletrodos Ti/Pt apresentarem potenciais de pico em regiões de potenciais mais positivos do que a Pt, nota-se que em todos que o início do processo de oxidação de metanol se dá em potenciais mais negativos que na Pt.

Analisando os valores das densidades de corrente de pico em todas as curvas, fica notório o incremento da atividade catalítica com o aumento da temperatura, uma vez que para uma mesma composição de resina, todos os eletrodos tratados termicamente a 600 °C (eletrodos 2, 4, 6 e 8) apresentam maiores densidades de corrente frente aqueles tratados termicamente a 300 °C (1, 3, 5 e 7).

Com o objetivo de se obter uma melhor visualização dos valores de densidade de corrente de pico e potencial de pico, fez-se dois diagramas de cubo tendo como resposta a densidade de corrente de pico (j_p) e potencial de pico (E_p) respectivamente. Estes valores estão apresentados na Figura 4.25.

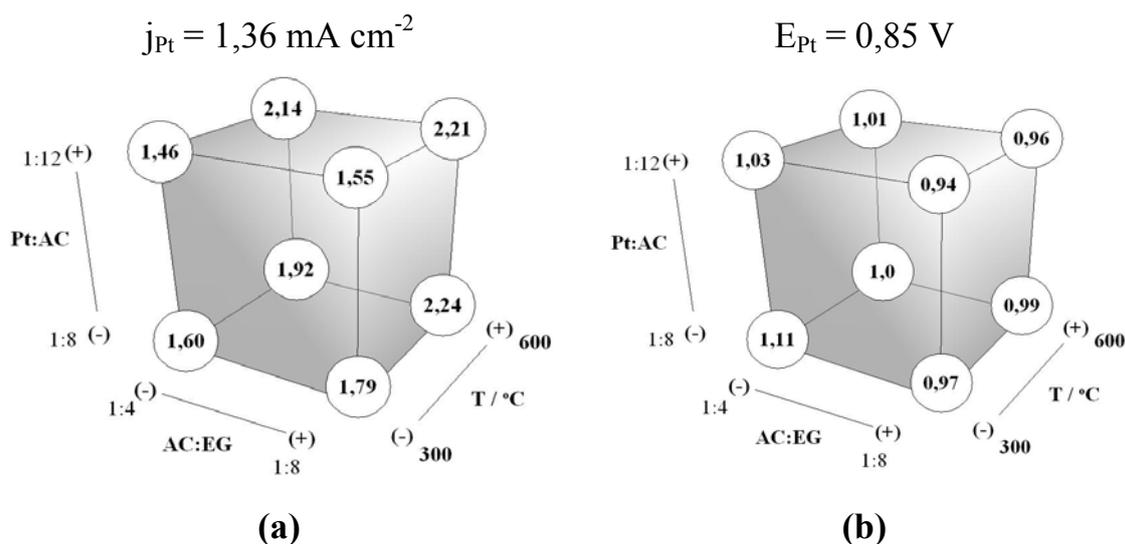


Figura 4.25 – Diagrama para interpretação dos resultados obtidos para os 8 eletrodos Ti/Pt. Os valores no vértice do cubo são: a) densidade de corrente de pico e b) potencial de pico.

Observa-se na Figura 4.25 (a) que para uma mesma resina, todos os valores de j_p aumentam quando os eletrodos de Ti/Pt são tratados termicamente a 600 °C. Ainda na mesma figura, observa-se em sua maioria,

um aumento na j_p quando as resinas são confeccionadas com razão molar de AC:EG 1:8 e Pt:AC 1:8.

Na Figura 4.25 (b) é possível observar que os menores valores de E_p são apresentados quando os eletrodos são tratados termicamente a 600 °C e confeccionados em razões molares de AC:EG 1:8. Não foi observado correlação nas razões molares de Pt:AC.

4.6.1.2 – ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL

O perfil voltamétrico da eletro-oxidação de etanol em Pt, Ti/Pt – 1 e Ti/Pt - 8 é mostrado na Figura 4.26.

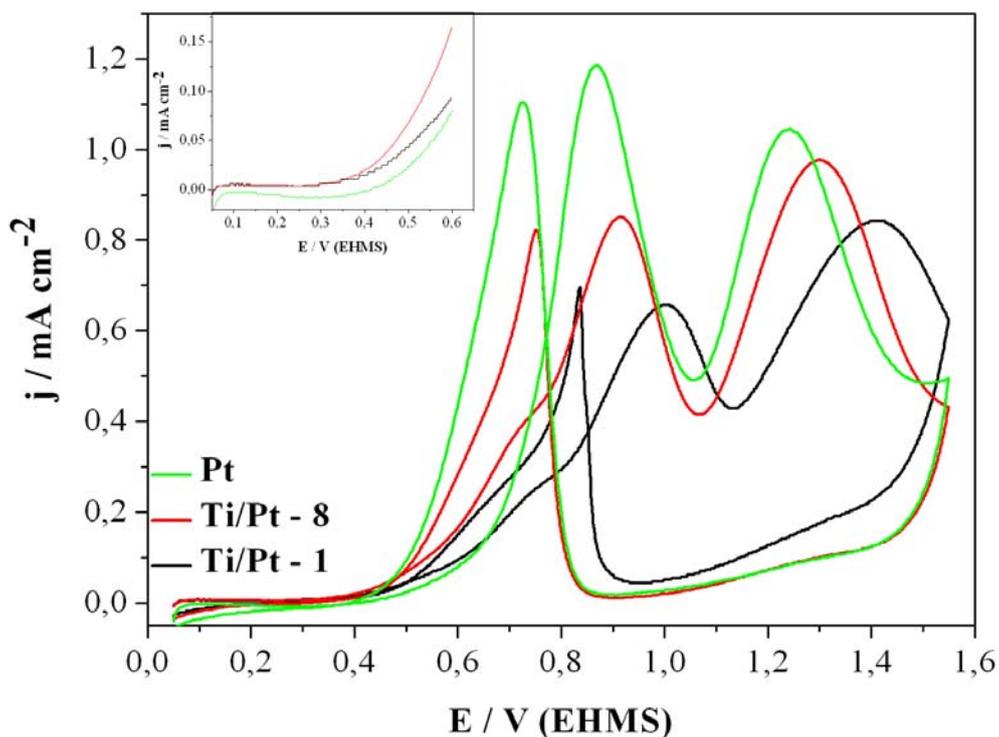


Figura 4.26 – Perfil voltamétrico da oxidação eletroquímica de etanol 0,5M em meio de HClO₄ 0,1M sobre Pt e Ti/Pt. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A oxidação eletroquímica do etanol sobre a Pt é caracterizada pela presença de dois picos, 0,83 e 1,23V [77]. O primeiro pico apresentado no voltamograma aparece em potenciais onde são formadas as espécies OH sobre a superfície da Pt. Os picos voltamétricos obtidos na região da formação do óxido de Pt são provenientes da formação de CO₂ e ácido carboxílico. Os principais produtos da oxidação eletroquímica do etanol são CO adsorvido, CH₃COH adsorvido, CH₃COOH e CO₂, que foram detectados, por espectroscopia na região do infravermelho *in situ* e por técnicas cromatográficas [78].

Analisando a eletro-oxidação de etanol sobre eletrodos de Ti/Pt na Figura 4.26, nota-se que o primeiro pico deslocou 0,04 V e o segundo 0,06 V para valores mais positivos respectivamente; em relação a Pt. A densidade de corrente de pico em eletrodos Ti/Pt - 1 é menor que em Pt e Ti/Pt - 8. Embora os valores de densidade de corrente de pico apresentados pelo eletrodo Pt serem maiores, o início do processo de eletro-oxidação de etanol em eletrodos de Ti/Pt - 8 ocorre em regiões 0,11V mais negativos do que o início da eletro-oxidação em Pt, como observado no inset da Figura 4.26. Observa-se um ombro em eletrodos de Ti/Pt em regiões de 0,7V, no qual ocorre a oxidação de espécies mais reativas em superfícies de Ti/Pt; uma vez que este processo não é visto em Pt. Tal processo se deve a mudança no mecanismo reacional e pode ser melhor estudado através de técnicas espectroscópica tal como FTIR *in situ*, onde será possível estudar a formação das espécies em determinadas regiões de potencial de interesse. O objetivo deste trabalho não foca o âmbito das técnicas espectroscópicas e sim o estudo de novos materiais.

A taxa de envenenamento da superfície do eletrocatalisador com o tempo, na eletro-oxidação do etanol, foi feita para os eletrodo de Pt e Ti/Pt - 8. As curvas cronoamperométricas podem ser vistas na Figura 4.27.

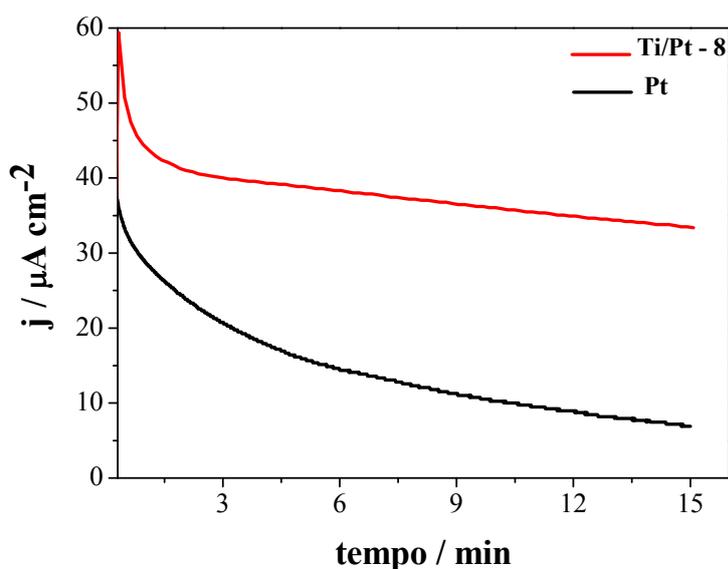


Figura 4.27 - Perfil cronoamperométrico da oxidação eletroquímica de etanol 0,5M em HClO₄ 0,1M em Pt e Ti/Pt - 8. $E_{ox} = 0,5V$. $t = 15min$.

Nota-se, na Figura 4.27, que após 15 minutos de polarização constante de potencial, a densidade de corrente a 0,5V é aproximadamente 4,82 vezes maior para o eletrodo de Ti/Pt - 8 do que para Pt. O quociente entre densidade de corrente de pico ao final de 15 e 1 minutos para eletrodos de Ti/Pt - 8 é de 1,62 e para eletrodos de Pt é de 5,40, ou seja, é observado um decréscimo na densidade de corrente de pico muito superior para Pt do que para eletrodos Ti/Pt - 8. Baseado no quociente da corrente final e inicial de eletrodos Ti/Pt - 8 e Pt, podemos propor uma menor taxa de envenenamento superficial em eletrodos de Ti/Pt - 8.

No intuito de se fazer futuras comparações com dados cronoamperométricos de outros autores, em diferentes condições de polarização constante de potencial; foi feito o estudo até o potencial de 0,6V o qual é tido como alto limite para aplicabilidade das células combustíveis. A Figura 4.28 ilustra as cronoamperometrias realizadas em 0,5, 0,55 e 0,6V.

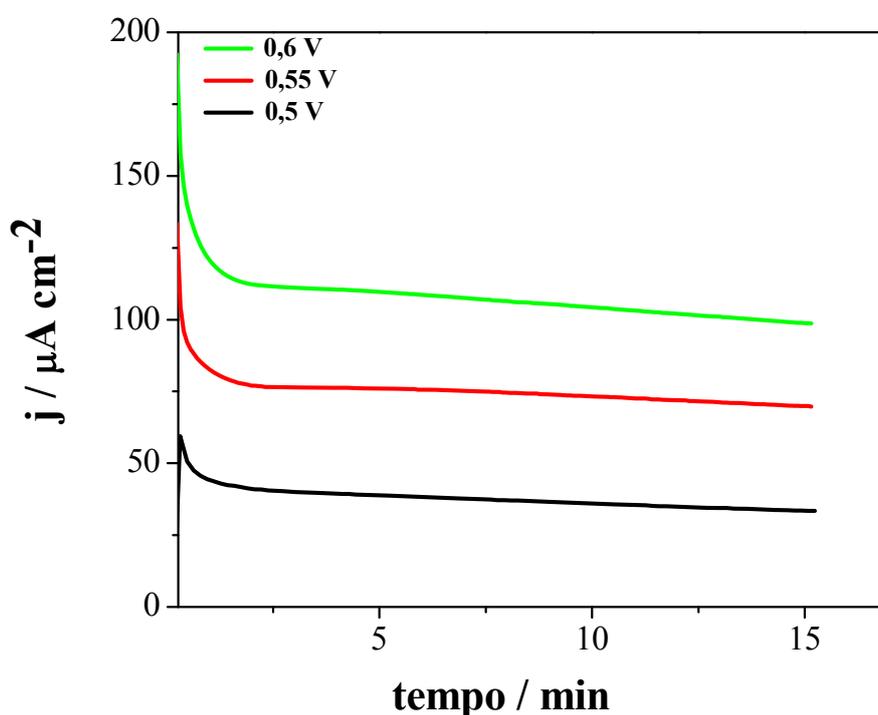


Figura 4.28 – Perfil cronoamperométrico da oxidação eletroquímica em diferentes potenciais. Ti/Pt - 8. $E_{ox} = 0,5, 0,55$ e $0,6V$. $t = 15min$. Etanol $0,5M$ em $HClO_4$ $0,1M$. $T = 25^{\circ}C$.

Nota-se, na Figura 4.28, aproximadamente o mesmo incremento da densidade de corrente ao final de 15 minutos entre $0,5 - 0,55$ e $0,55 - 0,6$; o que está relacionado com a diminuição da taxa de envenenamento superficial do eletrodo. Esta relação não foi observada na eletro-oxidação de metanol como pode ser observada na Figura 4.22.

Baseado na resposta eletrocatalítica dos eletrodos de Ti/Pt pode-se propor, uma mudança no mecanismo das reações de eletro-oxidação de metanol e etanol, o que acarretou uma menor taxa de envenenamento nos eletrodos Ti/Pt – 8, uma vez que, estes eletrodos apresentam maiores e menores densidades de corrente na eletro-oxidação de metanol e etanol respectivamente, deslocando o início dos processos de eletro-oxidação para potenciais mais negativos.

4.6.1.3 – ELETRO-OXIDAÇÃO DE ÁCIDO FORMICO E FORMALDEIDO SOBRE ELETRODOS DE Ti/Pt

A oxidação do ácido fórmico sobre Pt, Ti/Pt - 1 e 8 é apresentada na Figura 4.29 (a). O processo de oxidação em Pt é caracterizado por dois picos, o primeiro em 0,95 V e o segundo em 1,44 V respectivamente. Estes dois picos estão associados com: produção de CO_{ads} e sua oxidação a CO_2 e oxidação bulk do ácido fórmico por intermediários reativos.

Durante a varredura reversa o óxido de platina é reduzido, este processo reativa a superfície eletródica e uma reação de oxidação ocorre, indicado pela presença de um pico anódico na região da dupla camada elétrica em 0,7 V. Os principais produtos desta oxidação sobre Pt são CO_{ads} e CO_2 .

A Figura 4.29 (b) apresenta o perfil de eletro-oxidação de formaldeído em superfícies de Pt, Ti/Pt – 1 e 8. O mecanismo de oxidação do formaldeído sobre Pt em meio ácido está bem descrito na literatura [79]. O pico 1 é atribuído a oxidação do CO_{ads} para CO_2 e o pico 2 está provavelmente relacionado com a presença do formaldeído na solução.

Durante a varredura para potenciais mais negativos o óxido de Pt é reduzido. Este processo reativa a superfície do metal, e um pico anódico na

região da dupla camada elétrica, por volta de 0,6V é observado, indicando a ocorrência de uma reação de oxidação.

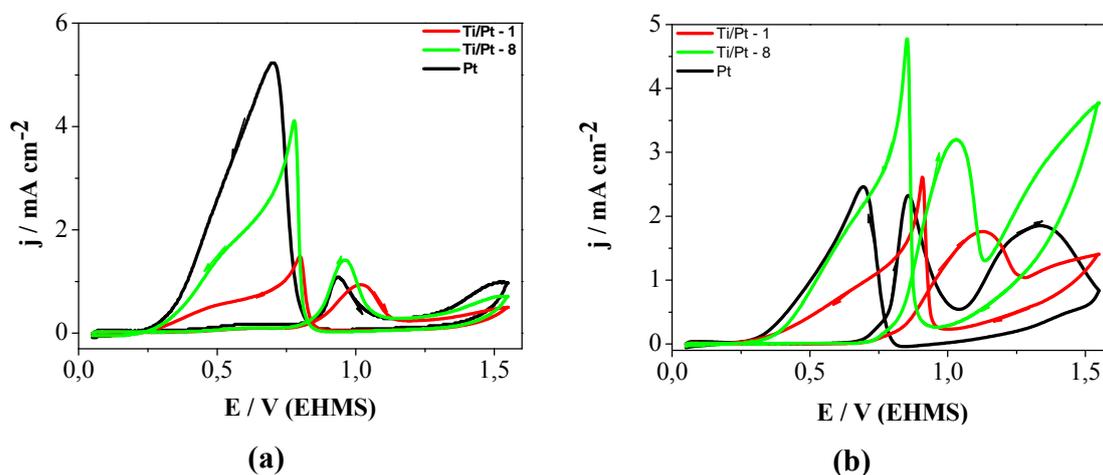


Figura 4.29 – Perfil voltamétrico da oxidação eletroquímica de: a) ácido fórmico 0,1M e b) formaldeído 0,1M em meio de HClO₄ 0,1M sobre Pt, Ti/Pt - 1 e 8. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nota-se na Figura 4.29 (a) e (b) que a composição do electrocatalisador, bem como o método de confecção destes é fator determinante na atividade catalítica dos eletrodos. Portanto, propriedades superficiais, estruturais e morfológicas afetam diretamente na atividade catalítica destes. Não apenas as densidades de corrente de pico são maiores em eletrodos de Ti/Pt, bem como as curvas de eletro-oxidação não apresentam o mesmo perfil quando comparado a oxidações em eletrodos de Pt. Nota-se ainda que os processos oxidativos que ocorrem em eletrodos de Ti/Pt são mais reativos do que aqueles que ocorrem em eletrodos de Pt, uma vez que, nos eletrodos de Ti/Pt, as curvas apresentam processos mais estreitos em regiões definidas de potencial sendo, portanto, mais pontiagudas. Na eletro-oxidação de ácido fórmico e formaldeído, pode-se afirmar que os eletrodos Ti/Pt – 8

apresentam maior atividade catalítica em comparação com os eletrodos Ti/Pt – 1. Na eletro-oxidação de ácido fórmico e formaldeído, o eletrodo de Ti/Pt – 8 apresentou aumento na densidade de corrente de 132,7 % e 140 % respectivamente, deslocando o potencial em 20 mV e 170 mV para valores mais positivos no ácido fórmico e formaldeído respectivamente.

4.7 – PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E OXIDAÇÃO DE PEQUENAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS SOBRE ELETRODOS DE Ti/RuO_{2(x)}Pt_(1-x) PREPARADOS PELO MÉTODO DE PECHINI.

Sabe-se, da literatura, que a atividade catalítica da Pt pode ser melhorada com a adição de outros elementos nobres, como uma possível alternativa de diminuir o envenenamento da Pt por intermediários de reação fortemente adsorvidos, tais como o CO_{ads}. Neste sentido, têm-se utilizado vários metais nobres tais como Ru [80], Sn [81], Rh [82]. Nesta seção será feito o estudo da confecção, caracterização e eletro-oxidação de metanol sobre eletrodos de Ti/RuO_{2(x)}Pt_(1-x) preparados pelo método de Pechini.

Estudos iniciais revelam que óxido de rutênio hidratado (RuO₂.xH₂O) é um eletrocatalisador mais ativo para a oxidação de metanol do que Ru⁰ como parte de uma liga bimetálica Pt-Ru [83]. Adicionalmente, eletrocatalisadores de Pt-RuO₂ foram sintetizados pelo método sol-gel [84,85], por decomposição térmica [86] e por um processo de duas etapas [87]. Em geral é obtida uma mistura de RuO₂ e nanopartículas de Pt. Efeitos de aumento na oxidação eletroquímica de metanol e etanol são observados e atribuídos à presença de ligações Ru-OH [88] na superfície do RuO₂, seguindo o mecanismo bifuncional [89,90]. Nesta proposta, Ru-OH_{ads} facilita a

oxidação de Pt-CO_{ads} em baixos potenciais devido a presença de espécies hidroxila nos sítios ativos adjacentes aos átomos de Pt.

Para explorar as importantes propriedades de eletrocatalisadores Pt-RuO₂ é fundamental que novas estratégias para síntese destes materiais sejam empregadas [84-86, 91] de maneira a levar o melhor efeito eletrocatalítico. Foi demonstrado anteriormente a confecção de eletrodos de Ti/Pt [92], bem como o incremento na atividade eletrocatalítica destes eletrodos Ti/Pt preparados pelo método de Pechini [93]. Além disso, há na literatura apenas um trabalho [94] utilizando o método de decomposição térmica de precursores poliméricos para a produção de Pt-RuO₂. Este composto foi produzido na forma de pó e suportado em pó de carbono (Vulcan XC72).

Filmes finos de Pt-RuO₂ foram preparados pelo método de precursores poliméricos sobre substrato de Ti e caracterizados por difração de raios-X, microscopia de força atômica e voltametria cíclica, sendo sua área eletroativa medida, pelo par-redox ferri-ferrocianeto de potássio. A atividade eletrocatalítica para a oxidação de metanol foi avaliada por voltametria cíclica e experimentos cronoamperométricos. A proposta aqui apontada tem o intuito de seguir um consenso da literatura de diminuir a quantidade de Pt sem diminuição da atividade eletrocatalítica. Neste sentido, foram utilizadas proporções de Pt desde 75 % até 12,5 %.

4.7.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE $\text{Ti/RuO}_2(x)\text{Pt}_{(1-x)}$

4.7.1.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

A análise por difração de raios-X obtida para os filmes de RuO_2 contendo Pt, em diferentes proporções, depositados sobre Ti é apresentada na Figura 4.30.

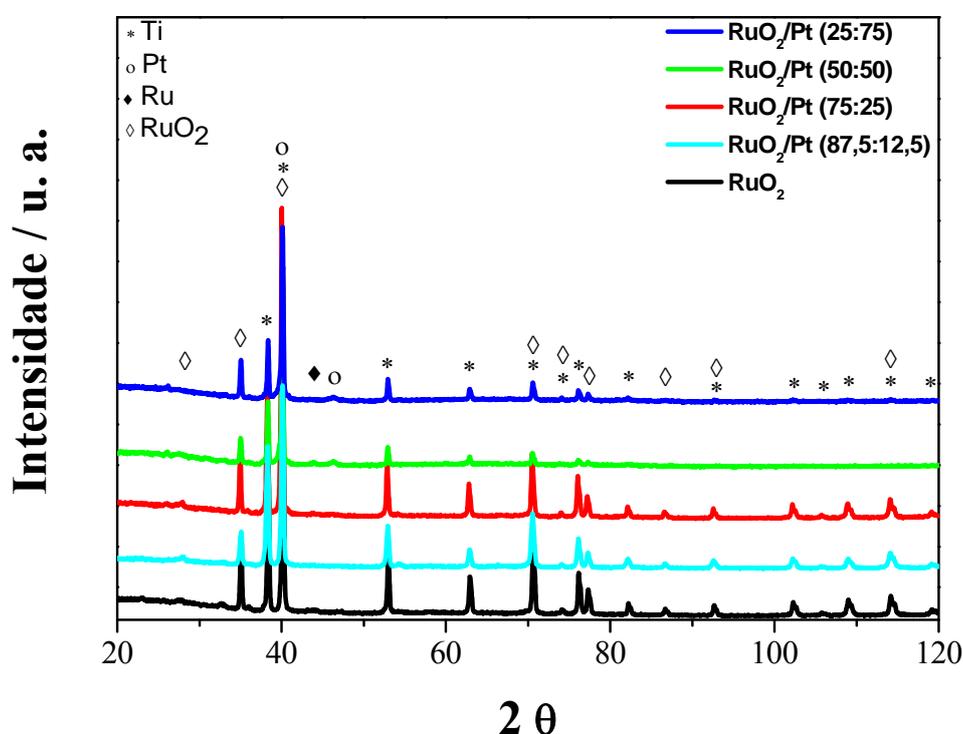


Figura 4.30 - Análise por difração de raios-X dos eletrocatalisadores de Pt- RuO_2 depositados sobre Ti pelo método de Pechini.

Podem ser observados picos característicos tanto de RuO_2 quanto de Ti (fase anatase e rutilo). Uma pequena quantidade de Pt é evidenciada pela presença de um pico em $2\theta = 46,24^\circ$ (200) (JCPDS PDF#04-0802). Além disso, é observada também a presença de Ru metálico em uma quantidade

muito pequena em $2\theta = 44,2^\circ$ (101) segundo a ficha (JCPDS PDF#01-1256). Os resultados de DRX aqui apresentados comparados aqueles utilizando o mesmo método de preparação [94] apresentam diferenças marcantes, principalmente, quanto à intensidade dos picos e a presença de Pt e Ru metálicos que é bem menor neste estudo.

Os tamanhos médios de cristalito obtidos para a Pt e RuO₂ foram estimados utilizando a equação de Scherrer [68] e o software WinFit 1.2, utilizando os planos cristalinos ((200): $2\theta = 46,24^\circ$) e ((101): $2\theta = 35,05^\circ$), respectivamente. Os resultados estão sumarizados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Tamanho médio de cristalito para os eletrodos Ti/RuO_{2(x)}Pt_(1-x).

Composição	Tamanho de Cristalito (nm)	
	Pt	RuO ₂
RuO ₂	-	27
RuO ₂ /Pt (25:75)	4	26
RuO ₂ /Pt (50:50)	6	27
RuO ₂ /Pt (75:25)	4	25
RuO ₂ /Pt (87,5:12,5)	-	22

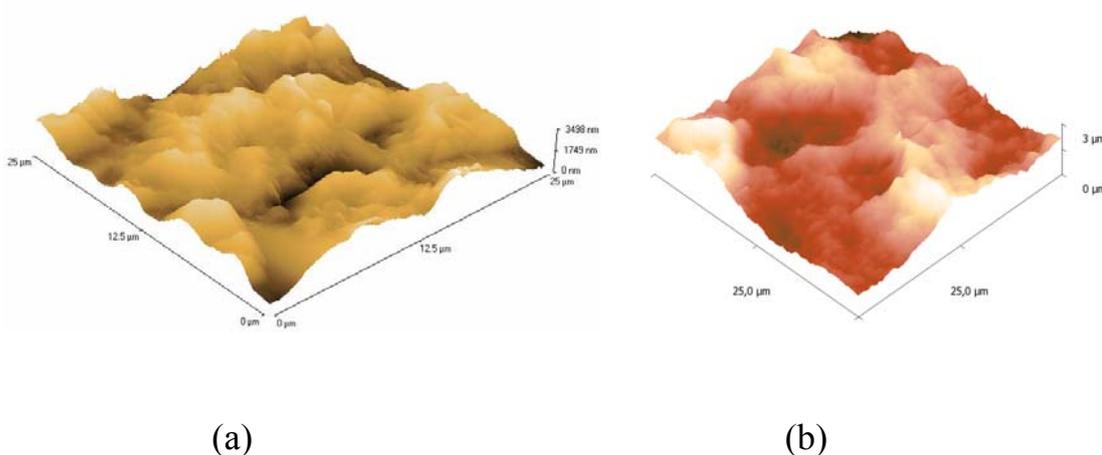
Nesta Tabela, podemos observar que o tamanho médio de cristalito para Pt está entre 4 e 6 nm e para o RuO₂ próximo de 25 nm. Os resultados encontrados para o tamanho de cristalito médio da Pt são muito próximos daqueles encontrados utilizando a técnica de sol-gel [95, 96] e menores do que aqueles obtidos por Olivi *et al* utilizando o mesmo método de preparação [94]. Sugere-se que esta diferença esteja relacionada à maior

quantidade de matéria orgânica na qual o metal está distribuído aqui utilizada 1:62,5:290,6 (Metal:AC:EG) em comparação com a literatura 1:4:16 (Metal:AC:EG) [94].

4.7.1.2 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Com o intuito de se ter um conhecimento topográfico das amostras, medidas de AFM foram realizadas para os eletrodos de $\text{Ti/RuO}_2(x)\text{Pt}_{(1-x)}$.

A Figura 4.31 apresenta as imagens de microscopia de força atômica das seis superfícies: (a) substrato Ti, (b) eletrodo de filme fino de RuO_2 como preparado, (c) eletrodo de RuO_2/Pt (87,5:12,5), (d) eletrodo de RuO_2/Pt (75:25), (e) eletrodo de RuO_2/Pt (50:50), (f) eletrodo de RuO_2/Pt (25:75) e (g) Pt policristalina.



Imagens tri-dimensionais de microscopia de força atômica dos substratos: a) Ti, b) RuO_2 , c) RuO_2/Pt (87,5:12,5), d) RuO_2/Pt (75:25), e) RuO_2/Pt (50:50), f) RuO_2/Pt (25:75) e g) Pt bulk

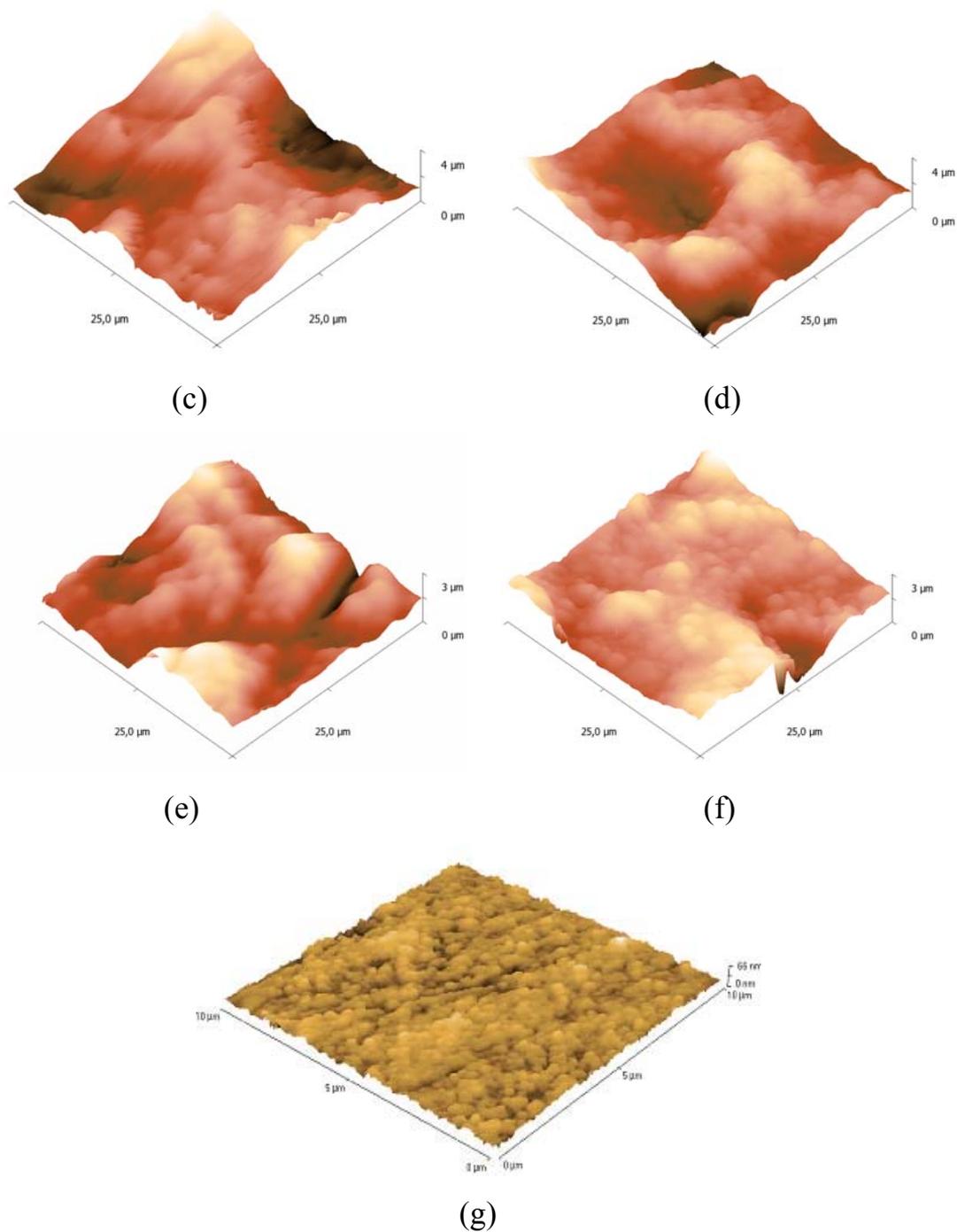


Figura 4.31 - Imagens tri-dimensionais de microscopia de força atômica dos substratos: a) Ti, b) RuO₂, c) RuO₂/Pt (87,5:12,5), d) RuO₂/Pt (75:25), e) RuO₂/Pt (50:50), f) RuO₂/Pt (25:75) e g) Pt bulk.

As imagens de força atômica do substrato de Ti e Pt policristalina são apresentados, com o intuito de acompanhar a evolução globular dos filmes com o incremento de Pt sobre a matriz de RuO₂.

As imagens apresentadas na Figura acima mostram que todas as superfícies são altamente rugosas. Uma característica importante observada foi o aparecimento de glóbulos com incremento na quantidade de Pt de 12,5 % até o máximo de 75% nos filmes. Atribui-se estes glóbulos à presença de Pt, o que diminui a rugosidade média quadrática dos filmes de 854,44 nm até 615 nm. Este ultimo valor é semelhante ao substrato de Ti (611,62 nm) apresentado na Tabela 4.8 (página 74). A Tabela 4.10 apresenta os valores de RMS para os eletrodos de Ti/RuO_{2(x)}Pt_(1-x).

Tabela 4.10 – Variação da RMS dos eletrodos de Ti/RuO_{2(x)}Pt_(1-x) comparado a Pt bulk.

Composição	RuO ₂	RuO ₂ :Pt (87,5:12,5)	RuO ₂ :Pt (75:25)	RuO ₂ :Pt (50:50)	RuO ₂ :Pt (25:75)	Pt bulk
RMS	850	850	970	780	600	7,441
	858,89	800	980	700	630	7,227
RMS _{média} /nm	854,44 ± 6,2	825 ± 35,3	975 ± 7,0	740 ± 56,5	615 ± 21,2	7,334 ± 0,15

O filme com o maior conteúdo de Pt visto na Figura 4.31 (f) pode ser comparado a um eletrodo de Pt policristalino, Figura 4.31 (g), onde é observado um grande número de glóbulos de Pt.

4.7.1.3 – CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

O cálculo da área eletroativa para eletrodos compostos de liga Pt-Ru é feito utilizando-se a carga de oxidação de uma monocamada de CO adsorvido na forma linear [97]. Para eletrodos de RuO₂ contendo Pt não há trabalhos na literatura que calculem a área eletroativa do sistema. Desta maneira, neste trabalho foi efetuado o cálculo da área eletroativa dos eletrodos utilizando o método do par-redox ferri-ferrocianeto de potássio. Este método foi descrito para o cálculo da área eletroativa de eletrodos de diamante dopado com boro [98, 99]. Neste caso, o que se faz é a comparação entre a densidade de carga de desorção de hidrogênio na Pt (onde é calculada a área eletroativa do eletrodo de Pt) e a voltametria cíclica de uma solução de ferricianeto de potássio (corrente de pico catódica) no eletrodo de Pt e no eletrodo que se deseja determinar a área. Desta maneira a área eletroativa é calculada pela equação 4.14:

$$A_{\text{Eletrodo}} = \frac{A_{\text{Ti/Pt}} I_{\text{Eletrodo}}^{\text{Ferrocianeto}}}{I_{\text{Ti/Pt}}^{\text{Ferrocianeto}}} \quad (4.14)$$

Neste trabalho, a área eletroativa do eletrodo de Ti/Pt é de 7 cm² medida pela carga de desorção de hidrogênio e a corrente de pico de redução de ferrocianeto de potássio (0,1 mol L⁻¹) sobre Ti/Pt é de 9 mA. Com as correntes de pico de redução de ferrocianeto em todos os eletrodos foi possível calcular as áreas eletroativas apresentadas na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Áreas eletroativas dos eletrodos calculadas pelo par redox ferri-ferro cianeto de potássio.

Eletrodo	Área eletroativa / cm²
RuO ₂	9
RuO ₂ /Pt (25:75)	11
RuO ₂ /Pt (50:50)	11
RuO ₂ /Pt (75:25)	12
RuO ₂ /Pt (87,5:12,5)	12

Como pode-se observar, todos os sistemas binários RuO₂/Pt tem aproximadamente a mesma área eletroativa. De posse das áreas eletroativas todas as repostas eletroquímicas subsequentes foram normalizadas por este parâmetro.

Os perfis voltamétricos dos eletrodos em HClO₄ 0,1M, preparados nas diferentes composições utilizando o método dos precursores poliméricos estão apresentados na Figura 4.32.

Com relação ao eletrodo de RuO₂, o perfil voltamétrico é característico de eletrodos de RuO₂ em meio ácido [100 - 102]. Doblhofer *et al.* Propuseram que os eletrodos de RuO₂ apresentam as transições redox de Ru²⁺ para Ru⁶⁺ no intervalo de potenciais de 0,4 a 1,4 V (vs EHMS) em solução ácida. Desta forma, o perfil voltamétrico entre 0,4 e 1,4 V pode ser associado com as seguintes transições redox:

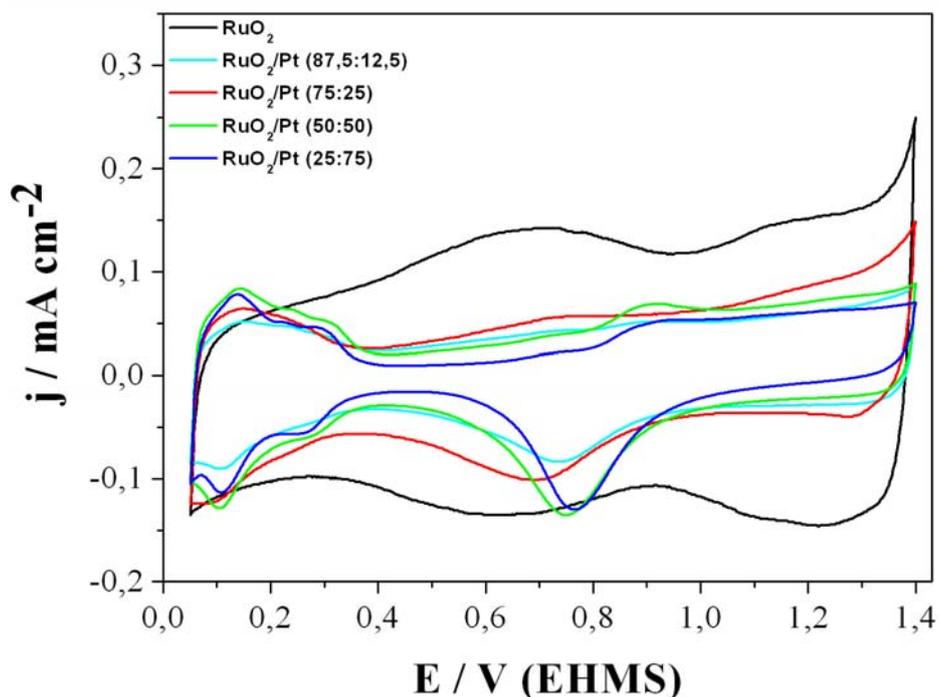
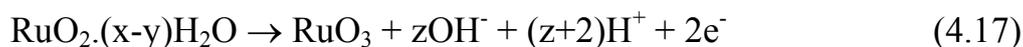
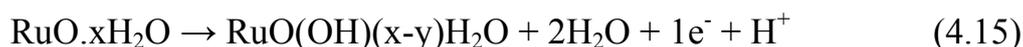


Figura 4.32 - Voltamogramas cíclicos de caracterização dos eletrodos Ti/RuO_{2(x)}Pt_(1-x) em HClO₄ 0,1M. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



propostas com a utilização da técnica de nanobalança eletroquímica de cristal de quartzo [88] onde há a dupla injeção de prótons e elétrons durante a oxidação e redução de RuO₂.

Na Figura 4.32, é observado que: à medida que é aumentado o conteúdo de Pt as correntes capacitivas no intervalo entre 0,4 e 1,4 V

diminuem. Este resultado está de acordo com trabalhos prévios da literatura utilizando a técnica de sol-gel [84,85,95] e a de precursores poliméricos [94]. Uma outra característica importante é o perfil eletroquímico típico da Pt que vai sendo revelado devido ao aumento do conteúdo de Pt nos filmes. Em um comportamento muito similar ao de Pt policristalina, no perfil voltamétrico com o maior conteúdo de Pt é possível observar as regiões de desorção e adsorção de hidrogênio (entre 0,05 e 0,4 V), dupla camada elétrica entre 0,4 e 0,9 V, formação e redução do óxido superficial de Pt entre 0,9 e 1,4 V e entre 1,4 e 0,5 V de uma forma bastante definida.

4.7.2 – ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA

A atividade eletrocatalítica dos diferentes materiais foi avaliada por voltametria cíclica, como mostrado na Figura 4.33 (a).

Para a Pt é observado o comportamento típico durante a oxidação de metanol, ou seja, a presença de dois picos de oxidação em 0,85 e 1,25 V relacionados à oxidação de metanol a partir de intermediários fortemente adsorvidos como CO_{ads} e à oxidação de produtos produzidos durante a oxidação de metanol (ácido fórmico e formaldeído), respectivamente, na varredura de potenciais na direção positiva de 0,05 a 1,55 V.

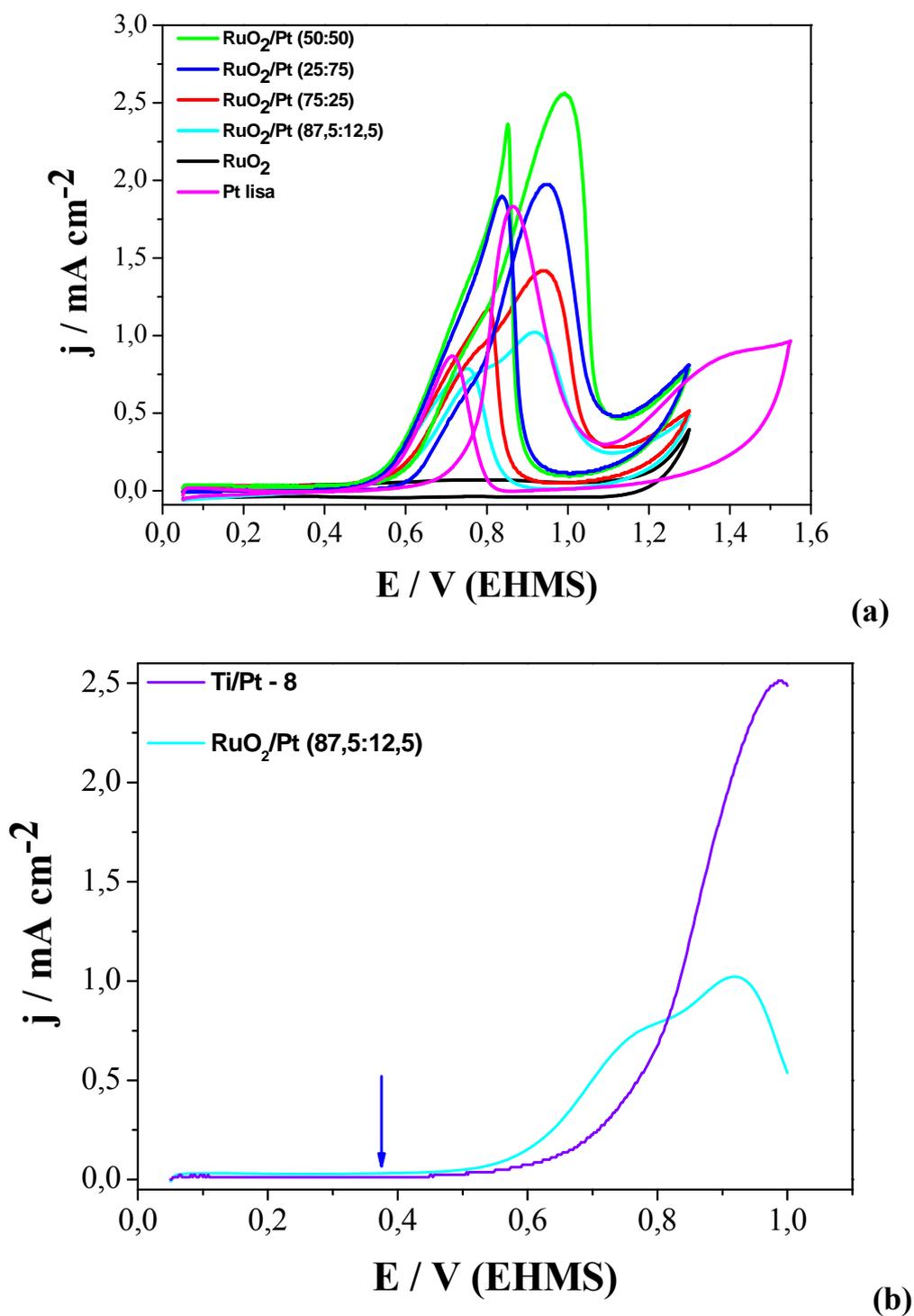


Figura 4.33 - Voltamograma cíclico de oxidação metanol 0,5M em HClO₄ 0,1M à 50 mV s⁻¹. a) Ti/RuO₂ (x)Pt_(1-x) e b) Ti/Pt - 8 e Ti/RuO₂ (x) Pt_(1-x) (87,5:12,5).

Na varredura de potenciais negativa entre 1,55 e 0,05 V há a redução do óxido de Pt com a concomitante geração de espécies PtOH e diz-se que há reativação para a oxidação de metanol que ocorre em 0,73 V. Para o RuO₂ puro a atividade eletrocatalítica concorda com o que já foi apontado na literatura [103, 104]. Sugere-se aqui que este comportamento deve-se à não adsorção de intermediários fortemente adsorvidos, como o CO_{ads}, o que foi confirmado com a técnica de nanobalança eletroquímica de cristal de quartzo [105].

Com o aumento da quantidade de Pt nos filmes de RuO₂ para todos os perfis eletroquímicos de oxidação de metanol é mostrada uma melhor atividade eletrocatalítica em comparação com a Pt. Para o menor conteúdo de Pt (12,5 %) houve o maior deslocamento de potenciais para o início da oxidação de metanol cerca de 220 mV em relação à Pt. Entretanto, os potenciais de pico em comparação com a Pt foram deslocados para valores mais positivos cerca de 108 mV (conteúdo de RuO₂/Pt - 50:50). Foram observadas também outras duas características bastante peculiares: 1) as maiores densidades de corrente de pico observadas (e, neste caso a 1V) são para a mesma fração de RuO₂:Pt (50:50), isto provavelmente devido ao mecanismo bifuncional onde um número igual de sítios de Pt-CO_{ads} e RuO(OH)(x-y)H₂O reagem para formar CO₂ o que leva a maior densidade de corrente para a oxidação comparado com as menores composições em Pt. Já para a maior composição de Pt (75%) há um decréscimo da densidade de corrente pico comparada a RuO₂:Pt (50%) devido ao efeito de veneno catalítico do CO_{ads} sobre a Pt uma vez que tem-se uma maior disponibilidade de adsorção de CO sobre Pt em maiores conteúdos deste metal e 2) há o aparecimento de um pré pico entre 0,7 e 0,8 V que não é observado sobre Pt. Este pré-pico é observado também em um outro trabalho que trata da oxidação

de metanol com nanopartículas de Pt dispersas sobre RuO₂ [86]. Sugere-se que a presença deste pico possa ser associado a uma mudança de mecanismo de reação, mas trabalhos futuros utilizando técnicas espectroscópicas serão necessários para propor as possíveis espécies produzidas na região de potenciais citadas.

É importante lembrar que os valores de corrente foram normalizados pela área, o que indica que os efeitos eletrocatalíticos observados nos experimentos voltamétricos da Figura 4.33 podem ser devidos a: (i) uma melhor distribuição da Pt (melhor dispersão) no RuO₂ em menores conteúdos (exemplo: RuO₂/Pt – 87,5%/12,5%), (ii) uma melhor distribuição de RuO₂ nos sítios adjacentes da Pt o que pode aumentar o mecanismo bifuncional, (iii) um aumento da atividade da Pt associado a efeitos eletrônicos e iv) a não adsorção de monóxido de carbono sobre RuO₂ (confirmado com a técnica de nanobalança eletroquímica de cristal de quartzo [105]). Desta maneira, foi descartado no presente caso o efeito de área eletroativa como sendo responsável pelo efeito eletrocatalítico observado para a oxidação de metanol. Adicionalmente, o fenômeno observado pode ser atribuído a diferentes fatores, como os citados anteriormente, o que pode ocasionar um efeito sinérgico durante a oxidação de metanol nos diferentes filmes de RuO₂ contendo nanopartículas de Pt.

O único trabalho da literatura utilizando o mesmo método de preparação que o aqui empregado para a preparação de filmes de RuO₂ contendo nanopartículas [94], diferentemente do que é aqui apresentado, cita que as características gerais das curvas eletrocatalíticas são similares para todos os eletrocatalisadores (no eletrocatalisador não suportado e no suportado em carbono de alta área). Segundo os autores isto é confirmado por estudos

preliminares conduzidos em uma célula à combustível unitária. Entretanto, o quociente entre os valores de corrente aqui observados e as áreas eletroativas, mostram diferenças marcantes nos perfis eletrocatalíticos para a oxidação de metanol sobre os diferentes substratos; mostrando que maiores correntes são observadas em menores valores de potenciais para a composição de eletrodo de RuO₂:Pt (87,5:12,5) (quantidade de Pt de 0,0125 mg cm⁻²). Entretanto, os resultados obtidos não necessariamente implicam que o conteúdo de Pt não possa ser otimizado. Um planejamento fatorial pode ser proposto no sentido de se fazer uma triagem das variáveis, tais como composição da resina, tendo como resposta a atividade catalítica. Na Figura 4.33 (b) é apresentado o perfil da última composição comparado a um eletrodo de Ti/Pt - 8, onde é observado que a baixos potenciais o eletrodo aqui preparado RuO₂:Pt (87,5:12,5) apresenta maiores densidades de corrente com a presença de um pico em 0,73 V e potencial de início deslocado cerca de 140 mV. Em altos sobrepotenciais, as densidades de corrente para a oxidação de metanol sobre Ti/Pt - 8 são maiores se comparados com aqueles de RuO₂:Pt (87,5:12,5). Porém, nestas condições, isto pode estar relacionado à facilidade com que espécies orgânicas têm de adsorver sobre Pt, ou seja, a densidade de corrente de pico para a oxidação de metanol é tão maior, quanto maior a quantidade adsorvida.

Experimentos cronoamperométricos a um potencial constante de 0,5 V durante 15 minutos foram realizados para confirmar o melhor desempenho eletrocatalítico para o filme contendo o menor conteúdo de Pt.

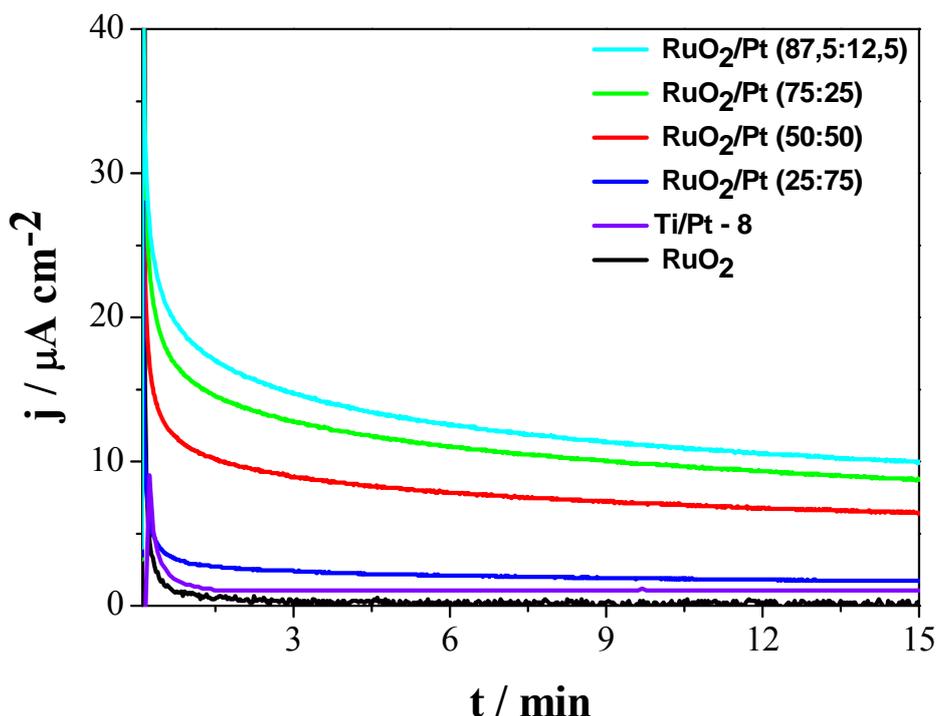


Figura 4.34 - Cronoamperometria de oxidação metanol 0,5M em HClO_4 0,1M. $E_{\text{ox}} = 0,5$ V. Eletrodos de $\text{Ti/RuO}_{2(x)}\text{Pt}_{(1-x)}$ e $\text{Ti/Pt} - 8$.

Analisando a Figura 4.34 observa-se que a diminuição do conteúdo de Pt faz com que a corrente constante de oxidação de metanol aumente até o seu maior valor em $11 \mu\text{A cm}^{-2}$ (785,8 % maior que sobre $\text{Ti/Pt} - 8$). Desta maneira, evidencia-se que menores conteúdos de Pt podem conduzir a um melhor perfil eletrocatalítico para a oxidação de metanol o que é útil tanto do ponto de vista econômico (menor quantidade de Pt empregada) quanto da formação de partículas menores de eletrocatalisador, que possua maior efeito eletrocatalítico.

Face ao exposto acima, sugere-se que a melhor atividade eletrocatalítica dos eletrodos de $\text{Ti/RuO}_{2(x)}\text{Pt}_{(1-x)}$ (87,5:12,5) é atribuída a uma série de fatores, relacionados a um efeito sinérgico entre as nanopartículas de

Pt e RuO₂. Dentre estes efeitos uma melhor distribuição da Pt (melhor dispersão) no RuO₂ em menores conteúdos, uma melhor distribuição de RuO₂ nos sítios adjacentes da Pt o que pode aumentar o mecanismo bifuncional, um aumento da atividade da Pt associado a efeitos eletrônicos e a não adsorção de CO sobre RuO₂.

5 – CONCLUSÕES

No estudo sobre a preparação de filmes de Pt sobre substratos de Ti, observou-se que a área eletroativa depende diretamente da composição da resina. Percebeu-se que para uma mesma resina, a área eletroativa diminui com o aumento da temperatura e que para um mesmo valor de temperatura a área eletroativa diminui com a resina usada na seguinte ordem: 1:8:32, 1:12:48, 1:8:64 e 1:12:96 (Pt:AC:EG). Portanto, maiores áreas eletroativas são obtidas usando a resina 1:8:32 a 300 °C e menores áreas eletroativas são obtidas usando a resina 1:12:96 a 600 °C.

Notou-se que os filmes de Pt são muito finos, uma vez que se observa os picos do Ti. Além disso o pico de Pt situado em $2\theta = 122,807^\circ$ (420) apresenta maior intensidade nos eletrodos de Ti/Pt - 8 em relação ao eletrodo de Pt; o que se deve a mudança na orientação cristalográfica.

Quando se estudou a eletro-oxidação de moléculas orgânicas sobre Ti/Pt - 8, estes indicaram um aumento de 165,5 % na eletro-oxidação de metanol 0,5 em HClO₄ 0,1M e 204,5 % na re-oxidação de CO e outras espécies adsorvidas quando comparado com o eletrodo de Pt, a custa de um pequeno deslocamento de potencial. Notou-se também, na eletro-oxidação de metanol 0,5M em HClO₄ 0,1M, que em medidas de polarização constante de potencial à 0,6V a densidade de corrente apresentada pelo eletrodo de Ti/Pt - 8 é cerca de 7,5 vezes maior que aquela da Pt. Este fato indica que a estrutura Ti/Pt - 8 diminui o efeito de envenenamento por espécies fortemente adsorvidas, por exemplo, CO_{ads} gerado durante a oxidação de metanol.

A atividade eletrocatalítica dos 8 eletrodos de Ti/Pt estão intimamente relacionada com as propriedades estruturais e morfológicas, a qual pode ser mudada variando a composição da resina e temperatura de tratamento térmico. Percebe-se que cada um dos 8 eletrodos preparados fornecem densidades de corrente e potenciais de pico distintos. Todos os valores de densidade de corrente de pico dos eletrodos Ti/Pt são maiores do que Pt bulk.

Analisando a eletro-oxidação de etanol sobre eletrodos de Ti/Pt - 8, observou-se que a densidade de corrente de pico neste eletrodo é menor que na Pt. Entretanto, o início do processo de eletro-oxidação de etanol em eletrodos de Ti/Pt - 8 ocorre em regiões 0,11V mais negativos do que o início da eletro-oxidação em Pt.

Foi observado um aumento na atividade eletrocatalítica dos eletrodos de $\text{Ti/RuO}_2 \text{ (x) Pt}_{(1-x)}$ com o incremento na quantidade de Pt em comparação com eletrodos de Pt bulk. Para o menor conteúdo de Pt (12,5 %) houve o maior deslocamento de potenciais para o início da oxidação de metanol cerca de 220 mV em relação à Pt. Observa-se que a diminuição do conteúdo de Pt faz com que a corrente de oxidação de metanol aumente até o seu maior valor em $11 \mu\text{A cm}^{-2}$ (785,8 % maior que sobre Ti/Pt - 8).

CAPÍTULO VI

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Z. Xiao, Laplante, A.R., *Minerals Engineering*, 17 (2004) 961–979.
- [2] – Handbook of Chemistry and Physics. Ed. 57. 1976 – 1977.
- [3] Lee, J. D.; Química Inorgânica Não Tão Concisa. 2003; 5 Ed.
- [4] Alfa Aesar, A Johnson Matthey Company, All – In - One 2001 – 02 Catalog.
- [5] Shriver, D. F., Atkins, P. W., Química Inorgânica, 2003, 3 Ed.
- [6] J. O' M, Bockris, . & Z. S, Minevski. *Electrochim. Acta*, 39: 1471 – 1479, 1994.
- [7] S. Qian, Conway, B.E., G., Jerkiewicz. *J. Hydrogen Energy*, 2000; 25:539, 550.
- [8] L., Guo-Qiang, , Wieckowski, A., Current Opinion In *Colloid & Interface Science*, 5 2000 95, 100
- [9] Wieckowski, A.; *Interfacial Electrochem: Theory, Experiment, And Applications*. New York: Marcel Dekker,1999.
- [10] Batista, E. A., Malpass, G. R. P., Motheo, A J., Iwasita, T., *Electrochem. Commun*, 5 (2003) 843.
- [11] Iwasita, T.; *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3663.

-
- [12] Pereira, M. G., M., M., P. Dávila., E., Jiménez., Manzo-Robledo, A., V., N. A., *Electrochimi. Acta*, 49 (2004) 3917–3925.
- [13] Nonaka, H., Matsumura, Y., *J. Electroanal. Chem*, 520 (2002) 101–110.
- [14] C., Shengli, S., Mark , *Electrochimi. Acta* 45 (2000) 3069–3080.
- [15] Beden, B.; Lamy, C. New York, Plenum, 1992. V.22, P.97. (Modern Aspects Of Electrochemistry)
- [16] Iwasita, T.; Vielstich, W. Weinheim, 1990. V.1, P.127-170. *Advances In Electrochemical Sciences And Engineering*
- [17] Watanabe, M., Motoo, S., *J. Electroanal. Chem*, Interfacial Electrochem. 60 (1975) 275
- [18] Radmilovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, *J. Catal.* 154 (1995) 96.
- [19] Zhang, H., Wang, Y., Fachini, E. S., Cabrera, C. R., *Electrochem. Solid State Lett.* 2 (1999) 437.
- [20] Ishikawa, Y., Liao , M. S., Cabrera, C. R., *Surf. Sci.* 66 (2000) 463.
- [21] Shen, P. K., Tseung, A. C. C., *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 382.
- [22] Sung, Y. E., Kin, H., Thomas, S., Wieckowski, A., Liu, R., Iddir, H., Fan, Q., Hou, Bo, G. A., Ley, K. L., Smotkin, E. S., *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 3518
- [23] Park, K. W., Choi, J. H., Kwon, B. K., Lee, S. A., Sung, Y. E., Ha, H. Y., Hong, S. A., Kim, H., Wieckowski, A., *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 1869

-
- [24] Gurau, B., Viswanathan, R., Liu, R., Lafrenz, T. J., Ley, K. L., Smotkin, E. S., Reddington, E., Sapienza, A., Chan, B. C., Mallouk, T. E., Sarangapani, S., *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 9997.
- [25] Lima, A., Countanceau, C., Leger, J. M., Lamy, C., *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 379.
- [26] Gotz, M., Wendt, H., *Electrochem. Acta*, 43 (1998) 3637.
- [27] Choi, J. H., Park, K. W., Kwown, B. K., Sung, Y. E., *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A973.
- [28] Choi W. C., Choi J. D., Woo S. I., *Catal. Today* 74 (2002) 235.
- [29] Hughes, V.B.; Miles, R., *J. Electroanal. Chem*, V.145, P.87-107, 1983.
- [30] Beden, B.; Lamy, C.; Bewick, A.; Kunimatsu, K., *J. Electroanal. Chem*, V.121, P.343-7, 1981.
- [31] Arico, A.S.; Antonucci, V.; Giordano, N.; Shukla, A.K.; Ravikumar, M.K.; Roy, A.; Barman, S.R.; Sarma, D.D., *J. Power Sources*, V.50, P.295-309, 1994.
- [32] Wilhelm, S.; Iwasita, T.; Vielstich, W., *J. Electroanal Chem*, V.238, P.383-91, 1987.
- [33] Ticianelli, E.; Berry, J.G.; Paffet, M.T.; Gottesfeld, S., *J. Electroanal. Chem*, V.258, P.61-77, 1989.
- [34] Mcbreen, J.; Mukerjee, S., *J. Electrochem. Soc.*, V.142, P.3399-404,

1995.

[35] Anderson, A.B.; Grantscharova, E., *Molec. Orb. Theo. J. Phys. Chem*, V.99, P.9149-54, 1995.

[36] Willsau, J.; Heitbaum, J., *J. Electroanal Chem*, V.194, P.27-35, 1985.

[37] Iwasita, T.; Rasch, B.; Cattaneo, E.; Vielstich, W., *Electrochim Acta*, V.34, P.1073-79, 1989.

[38] Leung, L.W.H.; Chang, S.C.; Weaver, M.J., *J. Electroanal Chem*, V.266, P.317-36, 1989.

[39] Iwasita, T.; Pastor, E., *Electrochim Acta*, V.39, P.531-7, 1994.

[40] Holze, R., *J. Electroanal Chem*, V.246, P.449-55, 1988.

[41] Leung, L.W.H.; Weaver, M.J., *J. Phys. Chem.*, V.92, P.4019-22, 1988.

[42] Hitmi, H.; Belgsir, E.M.; Léger, J.M.; Lamy, C.; Lezna, R.O., *Electrochim Acta*, V.39, N.3, P.407-15, 1994.

[43] Pérez, J.M.; Muñoz, E.; Morallon, E.; Cases, F.; Vazquez, J.L.; Aldaz, A., *J. Electroanal. Chem*, V.368, P.285-91, 1994.

[44] Rasch, B.; Iwasita, T., *Electrochim. Acta*, V.35, P.989-93, 1990.

[45] Shin, J.; Tornquist, J.; Korzeniewski, C.; Hoaglund, C.S., *Surf. Sci*, V.364, P.122-30, 1996.

[46] Schmiemann, U.; Müller, U.; Baltruschat, H., *Electrochim. Acta*, V.40, P.99-107, 1995.

-
- [47] Gootzen, J.F.E.; Visscher, W.; Van Veen, J.A.R., *Langmuir. Surf.*, V.12, P.5076-82, 1996.
- [48] Olivi. P; Tese De Doutorado; Universidade Federal De São Carlos; Sp; 1993.
- [49] Beden, B. Hann, F., Juanto, S., Lamy, C. E Leger, J. M., *J. Electroanal. Chem.*, 225, 215-225, 1987.
- [50] Morazzoni, F., Canevali, C., Chiodini, N., Mari, C., Ruffo, R., Scotti, R., Armelao, L., Tondeloo, E., Depero, L. Bontempi, E. E E., *Chem Mater*, 13, 2001, 4355.
- [51] Pascual, E. R, Larrea, A., Monzon, A,. Gonzalez, E R. D., *J. Sol. State Chem.*, 168, 2002, 343.
- [52] Manasilp, A., Gulari, E., *Appl. Cat. B*, 37, 2002, 17.
- [53] Khelifi, L., Ghorbel, E A., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 26, 2003, 847.
- [54] Rosário, A. V., Pereira, E. C., *J. Cerâmica*, 45, 1999, 41.
- [55] Reddy, E. P., Rojas, T. C., Fernandez, E A., *Langmuir*, 16, 2000, 4217.
- [56] Hendriks, M., W., Zyl V, Elshof, J. T., Verweij, H., *Mat. Res. Bull.*, 36, 2001, 2395.
- [57] Diaz R., Arbiol, J., Sanz, F., Cornet, A. E J., Morante, R., *Chem. Mat.*, 14, 2002, 3277.

-
- [58] Eswaramoorthy M., Niwa S., Toba M., Shimada, H., Raj, Mizukami, A. E F., *Cat. Lett.*, 71, 2001, 55.
- [59] Villullas, H. M., Mattos-Costa, F. I., Bulhões L. O. S., *J. Electroanal. Chem.*, 545, 2003, 89.
- [60] Mello, R., Mattos-Costa, F. I., Villullas, H. M., Bulhões, L. O. S., *Ecletica Química*, 28, 2003, 69.
- [61] Kakihana, M., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 6, 1996, 7.
- [62] Pechini, M., Patente dos Eua, Nº 3.330.697, Julho, 1967.
- [63] Fernandes, V. C., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos – 2004.
- [64] Benício, B. N., Scarmínio, S. I. & Bruns, R. E. Como Fazer Experimentos: Pesquisa E Desenvolvimento Na Ciência E Na Indústria. Campinas, Editora Da Unicamp, 2001, P. 83.
- [65] Box, G. E. P.; Hunte,r W. G. & Hunter, J. S. *Statistic For Experiments – An Introcuccion To Design, Data Analysis And Building*. 4a Ed. New York, John Wiley & Sons, 1990, P306-350.
- [66] Tereso A. J, Dissertação De Mestrado. Universidade Federal De São Carlos – SP. 1997.
- [67] Trassati, S., Petrii, O.A., *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 719.

-
- [68] Cullity, B. D., Elements of X-ray Diffraction. 3rd ed., Addison-Wesley, Massachusetts, (1967) 262.
- [69] Conway, B. E., *Prog. Surf. Sci.*, 49 (1995), 331-452.
- [70] Kozłowska, A.H.; Conway, B. E.; Sharp, B. A.; *J. Electroanal. Chem.* 1973, 43, 9.
- [71] Santos, M. C., Miwa, D. W., Machado, S. A. S., *Electrochem. Commun.*, 2 (2000) 692-696.
- [72] Zar, J. H.; *Biostatistical Analysis*; Prentice Hall; 4ed.. 1999.
- [73] Kardigan, F., Beden, B., Leger, Lamy, J. M., C., *J. Electroanal. Chem.*, 127 (1981) 75.
- [74] Gasteiger, H. A, Markovic, N., Ross, P. N., Cairns, E. J., *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1795.
- [75] Zerihun, T., Grundler, P., *J. Electroanal. Chem.*, 441 (1998) 57.
- [76] Xu Y., Armini, A, Schell, M., *J. Electroanal. Chem.*, 398 (1995) 95.
- [77] Chen S., Schell, M., *J. Electroanal. Chem.*, 478 (1999) 108.
- [78] Vigier, F., Coutanceau, C., Hahn, F., Belgsir, E. M., Lamy, C., *J. Electroanal. Chem.*, 563 (2004) 81.
- [79] Nakabayashi, S., Yagi, I., Sugiyama, N., Tamura, K., Uosaki, K., *Surf. Sci.*, 386 (1997) 82.

-
- [80] Dubau L., Hahn, F., Coutanceau, C., Léger, J.M., Lamy, C.,
J. Electroanal. Chem. 554 (2003) 407.
- [81] Panja, C., Saliba, N., Koel, B.E. *Surf. Sci.* 395 (1998) 248.
- [82] Souza, J.P.I., Queiroz, S.L., Bergamaski, K., Gonzalez, E.R., Nart, F.C.,
J. Phys. Chem. B 106 (2002) 9825.
- [83] Long, J.W., Stroud, R.M., Swider Lyons, K.E., Rolison, D.R., *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 9772.
- [84] Villullas, H.M., Mattos Costa F.I., Bulhoes, L.O.S., *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12898.
- [85] Suffredini, H.B., Tricoli, V., Avaca L.A., Vatistas, N., *Electrochem. Commun.*, 6 (2004) 1025.
- [86] Yan, L.X., Allen, R.G., Scott, K., Christenson, P.A., Roy, S.,
Electrochim. Acta, 50 (2005) 1217–1223.
- [87] Chen, Z., Qiu X., Lu, Bin, Zhang, S., Zhu, W., Chen, L., *Electrochem. Commun.*, 7 (2005) 593–596.
- [88] Santos, M. C., Terezo, A. J. , Fernandes, V. C., Pereira, E. C., Bulhões, L. O. S., *J Solid State Electrochem* 9 (2005) 91–95.
- [89] Watanabe M., Motoo, S., *J. Electroanal. Chem.*, 60 (1975) 267.
- [90] Gasteiger, H.A., Markovic, N., Ross, P.N., Cairns, E.J., *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 1825.

-
- [91] Chen, Z., Qiu, X., Bin Lu, Zhang, S., Zhu, W., Chen, L., *Electrochem. Commun.*, 7 (2005) 593–596.
- [92] Freitas, R. G., Oliveira, R. T. S., Santos, M. C., Bulhões, L. O. S., Pereira, E. C., *Mat. Letters*, (2005) publicado online em www.sciencedirect.com
- [93] Freitas, R.G., Santos, M.C., Oliveira, R.T.S., Bulhões, L.O.S., Pereira E.C., *J. Power Sources*, (2006) publicado online em www.sciencedirect.com
- [94] Profeti, L.P.R., Simões, F.C., Olivi, P., Kokoh, K.B., Coutanceau, C., Léger, J.M., Lamy, C., *J. Power Sources* (2005) publicado online em www.sciencedirect.com.
- [95] Villullas, H. M., Mattos Costa, F. I., Bulhões, L. O.S., *J. Electroanal. Chem.*, 545 (2003) 89-97.
- [96] Calegaro, M.L., Suffredini, H.B., Machado, S.A.S., Avaca, L.A., *J. Power Sources* (2005) publicado online em www.sciencedirect.com.
- [97] Câmara, G.A., de Lima, R.B., Iwasita, T., *J. Electroanal Chem*, 585 (2005) 128–131.
- [98] Suffredini, Hugo B., Machado, S. A. S., Avaca, L. A., *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 16-21.
- [99] Suffredini, Hugo B., Pedrosa, V. A., Codognoto, L., Machado, S. A.S., Rocha Filho, R. C., Avaca, L. A., *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 4021–4026.

[100] Ardizzone, S., Fregonara, G., Trasatti, S., *Electrochim Acta*, 35 (1990) 263.

[101] Terezo, A. J., Pereira, E. C., *Mater. Lett.*, 53 (2002) 339.

[102] Trasatti, S., Lodi, G., (1980) Properties of conductive transition metal oxides with rutile-type structure. In: Trasatti S (ed). *Electrodes of conductive metallic oxides*, part A. Elsevier, New York, p 334

[103] Burke, L. D., Murphy, O. J., *J. Electroanal. Chem.*, 101 (1979) 351.

[104] Lee, C.H., Bae, S.E., Lee, C. W., Jung, D.H., Kim, C.S., Shin, D.R., *J. Hydrogen Energy*, 26 (2001) 175.

[105] Santos, M. C., Cogo, L., Bulhões, L. O. S., *Surf. Sci.*, (2005) *No prelo*.