

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

***“PROPRIEDADES ELETROCATALÍTICAS DE ELETRODOS
NANOESTRUTURADOS CONSTITUÍDOS POR MULTICAMADAS METÁLICAS”***

RENATO GARCIA DE FREITAS SOBRINHO *

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTOR EM QUÍMICA (área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA).

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza

(Universidade Federal de São Carlos - Brasil)

Co-Orientador: Prof. Dr. Paul Andrew Christensen

(Newcastle University - England)

* Bolsista FAPESP

SÃO CARLOS – SP

2010

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

F866pe

Freitas Sobrinho, Renato Garcia de.
Propriedades eletrocatalíticas de eletrodos
nanoestruturados constituídos por multicamadas metálicas /
Renato Garcia de Freitas Sobrinho. -- São Carlos : UFSCar,
2011.
112f.

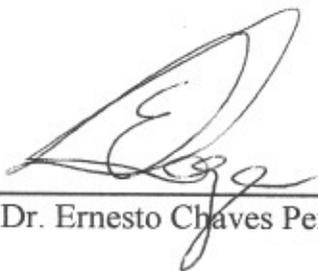
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2010.

1. Eletrocatalise. 2. Multicamadas metálicas. 3. Eletrodos
nanoestruturados. 4. Eletrooxidação de etanol. I. Título.

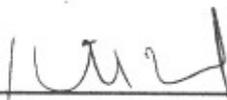
CDD: 541.395 (20^a)

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

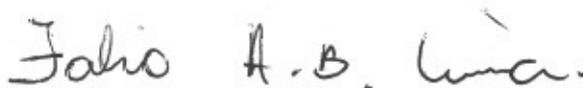
Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato Renato Garcia de Freitas Sobrinho, realizada em 08 de novembro de 2010:



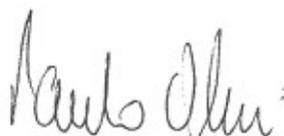
Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza



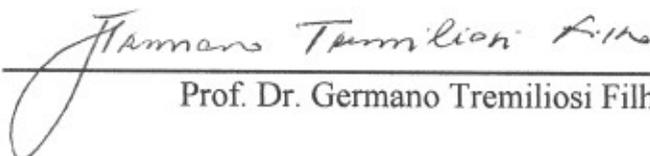
Prof. Dr. Hamilton Brandão Varela de Albuquerque



Prof. Dr. Fabio Henrique Barros de Lima



Prof. Dr. Paulo Olivi



Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

*“[Science is] an imaginative adventure of the
mind seeking truth in a world of mystery”*

Sir Cyril Herman Hinshelwood (1897-1967)

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, Carol, Thana e minha avó Maria,

Pilastras na construção e união sólida de uma família

Ao meu avô Manuel (in memoriam)

À minha noiva Aline...sempre tão presente na minha

vida...apoiando...dedicando...confiando...amando!!!

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. Paul A. Christensen e todo o grupo do Prof. Andrew Hamnett, que tão cordialmente me acolheram na Newcastle University - England. Obrigado pelas discussões semanais acerca da espectroscopia de infravermelho, pelos chás, cookies e pelo FTIR “*in situ*”.

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

Aos Profs. Dr. Carlos Ventura D’Alkaine, Luís Carlos Gomide Freitas, Lee Mu Tao, Nerilson Bocchi e Lúcia Helena Mascaro que tanto contribuíram para a minha formação acadêmica.

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

Aos mais que amigos Prof. Dr. Leandro Pocrifka, Luís Marchesi, Alexsandro Zimmer e Roberto Matos pela amizade, compreensão, risadas, e por todas as noites e madrugadas que passamos estudando no LIEC juntos desde o início do mestrado...e aos mais novos agregados: Ettore Antunes, Emerson Rios e Adriano Rabelo...vocês fizeram toda a diferença!!!

Aos colegas do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC): Crisiane, Mariane, Janáina, Evaldo, Paulão, Tiago, Fábio Simões, Sherlan, Murilo, Aroldo, Adriane, Manu, Alana, Paola, Francisco, Camila D. F. da Silva, Ariane, Gislaine, Franciele, Djenaine, Zilene, Natalie, Marco, Luciano Gomes (USP), Priscila e todos os outros sem exceção, que eventualmente eu tenha esquecido.

Aos colegas Prof. Dr. Eduardo Franca, Prof. Dr Osmair V. Oliveira Prof. Dr. Fernando Cristovan e Tati pelo companheirismo e amizade desde a UFU.

À minha nova família: D(a). Fátima, Sr. Waldomiro, Patrícia, Adriano, Leandra, Punk e Toddy.

Ao Marc, por todas as piadas, filmes cult, músicas e pela ajuda na embaixada britânica.

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

Aos amigos do LIEC – Cerâmica.

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

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

À FAPESP pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

<i>1 – INTRODUÇÃO</i>	1
<i>1.1 – Multicamadas metálicas</i>	2
<i>1.2 – Eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas</i>	11
<i>1.2.1 – Eletrooxidação de monóxido de carbono</i>	11
<i>1.2.2 – Eletrooxidação de etanol</i>	15
<i>1.2.3 – Eletrooxidação de etileno glicol</i>	18
<i>1.3 – Objetivos</i>	21

CAPÍTULO II

<i>2 – PARTE EXPERIMENTAL</i>	22
<i>2.1 – Reagentes utilizados</i>	22
<i>2.2 – Equipamentos utilizados</i>	22
<i>2.3 – Eletrodos</i>	23
<i>2.4 – Temperatura</i>	23
<i>2.5 – Procedimentos Experimentais</i>	24
<i>2.5.1 – Preparação dos eletrodos multicamadas metálicas</i>	24
<i>2.5.2 – Normalização das áreas eletroativas dos eletrodos de trabalho</i>	25
<i>2.6 – Técnicas de caracterização</i>	26
<i>2.6.1 – Microscopia de força atômica</i>	26
<i>2.6.2 – Medidas de espectroscopia de infravermelho in situ</i>	27

CAPÍTULO III

3.1 - Eletrodeposição de multicamadas de Ir.....	30
3.2 – Eletrocatalise do etileno glicol sobre eletrodos multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$ e $Pt_{pc}/(Pt_1Ir_1)_x/Pt_y$	33
3.3 – Energia de ativação.....	40
3.4 – Eletrooxidação de etileno glicol utilizando FTIRRAS in situ.....	42
3.4.1 – Possíveis espécies adsorvidas detectadas por FTIRRAS in situ.....	50

CAPÍTULO IV

4 – Eletrocatalise do etanol sobre eletrodos multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$	53
4.1 – Caracterização dos eletrodos Pt_{pc} e MM $Pt_{pc}/Ir_{1.3}/Pt_{1.3}$ utilizando AFM.....	53
4.2 - Estudo eletroquímico de eletrodos multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$ sobre a atividade electrocatalítica na oxidação de etanol.....	56
4.3 - Estudo espectroscópico da eletrooxidação de etanol utilizando FTIRRAS in situ sobre eletrodos multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$	59
4.3.1 - Estudo do comportamento da interface $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y H_2O$	65
4.3.1.1 – Revisão bibliográfica.....	65
4.3.1.2 - Estudo do comportamento da interface $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y H_2O$ utilizando FTIRRAS in situ.....	67
4.4 - Estudo espectroscópico da eletrooxidação de etanol utilizando FTIRRAS in situ sobre eletrodos multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Ir_{250}/Pt_{250}$	76
4.4.1 – Estudo da redução da banda de água e evolução de oxigênio sobre eletrodos multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Ir_{250}/Pt_{250}$	84

4.4.2 – Estudo da espessura da camada fina sobre eletrodos multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Ir_{250}/Pt_{250}$	85
4.5 – Análise dos produtos de reação durante a eletrooxidação de etanol utilizando FTIRRAS in situ sobre eletrodos multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$	89
4.6 – Estudo do efeito das espessuras das multicamadas metálicas de Ir e Pt sobre a formação de CO_2 utilizando planejamento fatorial 2^2	95

CAPÍTULO V

5 – Estudo das ligas $Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1.5ML}$	99
5.1 – Caracterização eletroquímica de ligas $Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1.5ML}$ e eletrooxidação de CO_{ads} e etanol.....	99
5.2 – Estudo espectroscópico da eletrooxidação de etanol utilizando FTIRRAS in situ sobre eletrodos monocamadas metálicas $Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1.5ML}$	102
5.2.1 – Análise dos produtos de reação durante a eletrooxidação de etanol utilizando FTIRRAS in situ sobre eletrodos monocamadas metálicas $Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1.5ML}$	105

CAPÍTULO VI

6 – CONCLUSÕES.....	110
---------------------	-----

CAPÍTULO VII

7 – SUGESTÕES PARA ETAPAS FUTURAS.....	112
--	-----

CAPÍTULO VIII

<i>8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	113
---	-----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação esquemática de mono e multicamadas. A modulação λ é a espessura de uma bicamada. As camadas individuais não são necessariamente iguais no decorrer da estrutura periódica.....	2
Figura 1.2 – Variação nos valores de GMR em função da a) composição e ordenamento e b) espessura das MM.....	4
Figura 1.3 – Ilustração do deslocamento do centro da banda $d \epsilon_d$ em função das distâncias interatômicas das ML depositadas sobre substrato com parâmetros de rede semelhante e diferentes.....	7
Figura 1.4 - Esquema do modelo de adsorção de CO em metal de transição em duas etapas.....	12
Figura 1.5 – Representação das principais formas de ligação do CO sobre Pt(111). CO linear: 2060-2075 cm^{-1} ; CO em ponte: 1830-1850 cm^{-1} ; CO tricoordenado: 1770-1790 cm^{-1}	15
Figura 1.6 – Esquema geral para a oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores de Pt-Sn.....	16
Figura 1.7 – Cálculo das possíveis vias reacionais para a lise da ligação C-C da molécula de etanol sobre superfícies de PtRh/SnO ₂ (110). As energias de reação e barreiras energéticas em parênteses estão expressas em eV.....	18
Figura 1.8 - Esquema reacional para a eletrooxidação de etileno glicol em eletrólitos ácidos, temperatura ambiente e sobrepotenciais inferiores à 0,9V.....	19
Figura 2.1 - Esquema ilustrativo do funcionamento de um microscópio de força atômica.....	26
Figura 2.2 – Célula espectro-eletoquímica usada nas medidas de FTIRRAS <i>in situ</i>	28
Figura 3.1 - Estruturas cúbicas de face centrada (ccp) Fm3m (225). a) Pt e b) Ir. $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. $a_{\text{Pt}}=b_{\text{Pt}}=c_{\text{Pt}}=392,42$ pm e $a_{\text{Ir}}=b_{\text{Ir}}=c_{\text{Ir}}=383,9$ pm.....	30
Figura 3.2 – Perfil voltamétrico para eletrodepósitos de Ir em diferentes tempos.	31

$10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$

Figura 3.3 – Perfil voltamétrico para eletrodos MM e Pt_{pc} em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$ 35

Figura 3.4 – Perfil voltamétrico para a eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etileno glicol + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ sobre eletrodos MM e Pt_{pc} . $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$ 36

Figura 3.5 - Diagrama para interpretação dos resultados obtidos no planejamento fatorial 2^3 . As respostas no vértice do cubo representam os valores das densidades de corrente de pico (j) dos eletrodos MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{\text{ML}}/\text{Pt}_{\text{ML}}$ e $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{PtIr})_{\text{ML}}/\text{Pt}_{\text{ML}}$ 38

Figura 3.6 - Gráfico de Arrhenius para a eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etileno glicol + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ sobre eletrodos de Pt_{pc} , $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$ e $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{PtIr})_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$ 41

Figura 3.7 - Espectros de infravermelho para a eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etileno glicol + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ sobre eletrodos Pt_{pc} e MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$. $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05 \text{ V}$ 43

Figura 3.8 - Espectros de infravermelho para a eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etileno glicol + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ sobre eletrodos Pt_{pc} e MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$. $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05 \text{ V}$ 44

Figura 3.9 - Espectros de infravermelho para a eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etileno glicol + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ sobre eletrodos Pt_{pc} e MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$ a $0,7\text{V}$; $0,8\text{V}$ e $1,0\text{V}$. $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05 \text{ V}$ 45

Figura 3.10 - Intensidade integrada das bandas de CO_L e CO_2 durante eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etileno glicol + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ sobre eletrodos Pt_{pc} e MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$. $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05 \text{ V}$ 45

Figura 3.11 – Dependência do centro de banda CO_L com o potencial aplicado sobre Pt_{pc} e MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$. Eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etileno glicol + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$. $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05 \text{ V}$ 49

Figura 3.12 – Vista superior e lateral da adsorção mais estável de etileno glicol sobre superfície de Ni _{ML} /Pt _{ML} /Pt(111).....	51
Figura 4.1 – Imagens de AFM 3D dos eletrodos: a) Pt _{pc} e b) Pt _{pc} /Ir _{1,3} /Pt _{1,3}	54
Figura 4.2 - Micrografia de AFM do eletrodo MM Pt _{pc} /Ir _{1,3} . a) 2,5x2,5µm e b) inset de 500x500 nm da região (a).....	55
Figura 4.3 – Perfil voltamétrico para eletrooxidação de 0,5 mol L ⁻¹ etanol + 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ sobre eletrodos de Pt _{pc} e MM Pt _{pc} /Ir _x /Pt _y . $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. T = 23°C.....	56
Figura 4.4 - Perfil voltamétrico para o início do processo da eletrooxidação de 0,5 mol L ⁻¹ etanol + 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ sobre eletrodos de Pt _{pc} e MM Pt _{pc} /Ir _x /Pt _y . $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. T = 23°C.....	58
Figura 4.5 - Perfil voltamétrico normalizado da eletrooxidação de 0,5 mol L ⁻¹ etanol + 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ sobre eletrodos de Pt _{pc} e MM Pt _{pc} /Ir _x /Pt _y . $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. T = 23°C.....	59
Figura 4.6 - Espectros de infravermelho para a oxidação de 0,5 mol L ⁻¹ etanol + 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ sobre eletrodos Pt _{pc} . E _{ads} = 0,05 V. Resolução: 4,0 cm ⁻¹ . T=23°C. Referência: 0,05 V.....	62
Figura 4.7 - Espectros de infravermelho para a oxidação de 0,5 mol L ⁻¹ etanol + 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ sobre eletrodos Pt _{pc} . E _{ads} = 0,05 V. Resolução: 4,0 cm ⁻¹ . T=23°C. Referência: 0,05 V.....	63
Figura 4.8 - Espectros de infravermelho para a oxidação de 0,5 mol L ⁻¹ etanol + 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ sobre eletrodos Pt _{pc} e MM Pt _{pc} /Ir _x /Pt _y . E _{ads} = 0,05 V. Resolução: 4,0 cm ⁻¹ . T=23°C. Referência: 0,05 V.....	64
Figura 4.9 - Espectros de infravermelho para a oxidação de 0,5 mol L ⁻¹ etanol + 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ sobre eletrodos Pt _{pc} /Ir _x /Pt _y à 1,5V. E _{ads} = 0,05 V. Resolução: 4,0 cm ⁻¹ . T=23°C. Referência: 0,05 V.....	67
Figura 4.10 - Espectros transmitância de infravermelho para 0,5 mol L ⁻¹ HClO ₄ ..	68
Figura 4.11 – Dependência da carga do eletrodos e sobre potencial aplicado. 0,5 mol L ⁻¹ etanol + 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ . T = 23°C.....	70
Figura 4.12 - Espectros de infravermelho para a oxidação de 0,5 mol L ⁻¹ etanol + 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ sobre eletrodos Pt _{pc} /Ir _x /Pt _y à 1,5V. E _{ads} = 0,05 V.	72

Resolução: 4,0 cm ⁻¹ . T=23°C. Referência: 0,05 V. Ampliação da Figura 4.9.....	
Figura 4.13 – Dependência da intensidade da banda a) ν O-H e b) δ H-O-H com o sobrepotencial aplicado em eletrodos MM Pt _{pc} /Ir _x /Pt _y	73
Figura 4.14 – Dependência da região do ponto de carga zero com o sobrepotencial aplicado. a) Espectros de infravermelho 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ sobre eletrodos Pt _{pc} /Ir _x /Pt _y . E _{ads} = 0,05 V. Resolução: 4,0 cm ⁻¹ . Referência: 0,05V e b) carga do eletrodo vs. sobrepotencial aplicado. T=23°C.....	74
Figura 4.15 – Arquitetura interfacial eletrodo MM H ₂ O para a) 0,1-0,6V; b) 0,6-0,8V e c) 0,8-1,2V.....	76
Figura 4.16 – Perfil voltamétrico para a) eletrooxidação de 0,5 mol L ⁻¹ etanol + 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ e b) início do processo de eletrooxidação sobre eletrodos de Pt _{pc} e MM Pt _{pc} /Ir ₂₅₀ /Pt ₂₅₀ . ν = 50 mV s ⁻¹ . T = 23°C.....	78
Figura 4.17 – Cronoamperometria para eletrooxidação de 0,5 mol L ⁻¹ etanol + 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ sobre eletrodos Pt _{pc} e Pt _{pc} /Ir ₂₅₀ /Pt ₂₅₀ . E _{ox} = 0,5V. T = 23°C.....	79
Figura 4.18 – Adsorção inicial e primeira etapa de desidrogenação da molécula de etanol sobre Pt (111).....	80
Figura 4.19 - Espectros de infravermelho para a eletrooxidação de 0,5 mol L ⁻¹ etanol + 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ sobre eletrodos Pt _{pc} e MM Pt _{pc} /Ir ₂₅₀ /Pt ₂₅₀ . E _{ads} = 0,05 V. Resolução: 4,0 cm ⁻¹ . T=23°C. Referência: 0,05 V.....	81
Figura 4.20 – Esquema reacional para a eletrooxidação de etanol à CO ₂ sobre eletrodo MM Pt _{pc} /Ir ₂₅₀ /Pt ₂₅₀ , onde o único intermediário de reação observado é a espécie CO _L	81
Figura 4.21 – Ilustração do efeito Hall clássico.....	82
Figura 4.22 - Espectros de infravermelho para a oxidação de 0,5 mol L ⁻¹ etanol + 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ sobre eletrodo MM Pt _{pc} /Ir ₂₅₀ /Pt ₂₅₀ . E _{ads} = 1,0 V. Resolução: 4,0 cm ⁻¹ . T=23°C. Referência: 1,0 V.....	84
Figura 4.23 - Espectros de infravermelho para o modo feixe simples em 0,5 mol L ⁻¹ etanol + 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ sobre eletrodo MM Pt _{pc} /Ir ₂₅₀ /Pt ₂₅₀ . Resolução: 4,0 cm ⁻¹ . T=23°C.....	86
Figura 4.24 - Espectros de infravermelho para a difusão de 0,5 mol L ⁻¹ etanol em 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ sobre eletrodo MM Pt _{pc} /Ir ₂₅₀ /Pt ₂₅₀ . E _{ads} = 0,05 V. Resolução: 4,0 cm ⁻¹ . T=23°C. Referência: 0,05 V.....	87

Figura 4.25 – Variação do potencial de circuito aberto do eletrodo MM Pt _{pc} /Ir ₂₅₀ /Pt ₂₅₀ durante a difusão de 0,5 mol L ⁻¹ etanol em 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ . T = 23°C.....	88
Figura 4.26 – Intensidade integrada da banda de ácido acético durante eletrooxidação de 0,5 mol L ⁻¹ etanol + 0,1mol L ⁻¹ HClO ₄ sobre eletrodos Pt _{pc} e MM Pt _{pc} /Ir _x /Pt _y . E _{ads} = 0,05 V. Resolução: 4,0 cm ⁻¹ . T=23°C. Referência: 0,05 V....	89
Figura 4.27 - Intensidade integrada da bandas de CO _L e CO ₂ durante eletrooxidação de 0,5 mol L ⁻¹ etanol + 0,1mol L ⁻¹ HClO ₄ sobre eletrodos Pt _{pc} e MM Pt _{pc} /Ir _x /Pt _y . E _{ads} = 0,05 V. Resolução: 4,0 cm ⁻¹ . T=23°C. Referência: 0,05 V....	90
Figura 4.28 - Dependência do centro de banda CO _L com o potencial aplicado sobre Pt _{pc} e MM Pt _{pc} /Ir _x /Pt _y . Eletrooxidação de 0,5 mol L ⁻¹ etanol + 0,1mol L ⁻¹ HClO ₄ . E _{ads} = 0,05 V. Resolução: 4,0 cm ⁻¹ . T=23°C. Referência: 0,05 V.....	91
Figura 4.29 – Razão da intensidade integrada CO ₂ /ácido acético sobre eletrodos MM Pt _{pc} /Ir _x /Pt _y e Pt _{pc} . 0,5 mol L ⁻¹ etanol + 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ . T = 23°C.....	94
Figura 4.30 - Diagrama para interpretação dos resultados obtidos no planejamento fatorial 2 ² . As respostas no vértice do quadro representam os valores das intensidades integradas da banda de CO ₂ dos eletrodos MM Pt _{pc} /Ir _x /Pt _y	96
Figura 5.1 – Perfil eletroquímico das ligas ML Pt _{pc} /(Pt _x Ir _y) _{1,5ML} e Pt _{pc} em 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ . v = 50 mV s ⁻¹ . T = 23°C.....	99
Figura 5.2 – Stripping de CO _{ads} para eletrodos ML de Pt _{pc} /(Pt _x Ir _y) _{1,5ML} e Pt _{pc} em 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ . v = 50 mV s ⁻¹ . T = 23°C.....	100
Figura 5.3 - Perfil eletroquímico normalizado no potencial de pico 0,9V para a eletrooxidação de 0,5 mol L ⁻¹ etanol + 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ sobre eletrodos ML Pt _{pc} /(Pt _x Ir _y) _{1,5ML} e Pt _{pc} . v = 50 mV s ⁻¹ . T = 23°C.....	101
Figura 5.4 - Espectros de infravermelho para a oxidação de 0,5 mol L ⁻¹ etanol + 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ sobre eletrodos Pt _{pc} e ML Pt _{pc} /(Pt _x Ir _y) _{1,5ML} . E _{ads} = 0,05 V. Resolução: 4,0 cm ⁻¹ . T=23°C. Referência: 0,05 V.....	103
Figura 5.5 – Deslocamento do centro de banda para CO _L sobre eletrodos Pt _{pc} e ML Pt _{pc} /(Pt _x Ir _y) _{1,5ML} . E _{ads} = 0,05 V. Resolução: 4,0 cm ⁻¹ . T=23°C.	104

Referência: 0,05 V. $t_{\text{ads}} = 5.0$ minutos.....

Figura 5.6 - Intensidade integrada da banda de ácido acético durante 106 eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 sobre eletrodos Pt_{pc} e ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_x\text{Ir}_y)_{1.5\text{ML}}$. $E_{\text{ads}} = 0,05\text{V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$.

Referência: 0,05 V.....

Figura 5.7 - Intensidade integrada da bandas de CO_L e CO_2 durante 107 eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 sobre eletrodos Pt_{pc} e ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_x\text{Ir}_y)_{1.5\text{ML}}$. $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$.

Referência: 0,05 V.....

Figura 5.8 - Dependência do centro de banda CO_L com o potencial aplicado 107 sobre Pt_{pc} e ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_x\text{Ir}_y)_{1.5\text{ML}}$. Eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 . $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$.

Referência: 0,05 V.....

Figura 5.9 - Razão da intensidade integrada CO_2 /ácido acético sobre eletrodos 109 ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_x\text{Ir}_y)_{1.5\text{ML}}$ e Pt_{pc} . $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 . $T = 23^\circ\text{C}$

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados referentes à conversão de $C_2H_6O_2$ e CH_3CH_2OH à CO_2	19
Tabela 3.1 - Níveis e variáveis utilizados na preparação do planejamento fatorial 2^3 para estudo da eletrocatalise do etileno glicol para eletrodos MM.....	34
Tabela 3.2 - Permutação entre os níveis das variáveis a serem estudadas no planejamento 2^3 e enumeração dos experimentos necessários.....	34
Tabela 3.3 - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 e seus erros padrão em (%)......	39
Tabela 4.1 – Valores médios de rugosidade para os eletrodos de Pt, $Pt_{pc}/Ir_{1.3}/Pt_{1.3}$ obtidos por meio de AFM.....	55
Tabela 4.2 – Atribuição de bandas para os intermediários e produtos de reação de eletrooxidação de etanol.....	60
Tabela 4.3 - Níveis e variáveis utilizados na preparação do planejamento fatorial 2^2 para o estudo da formação de CO_2 sobre eletrodos MM.....	95
Tabela 4.4 - Permutação entre os níveis das variáveis a serem estudadas no planejamento 2^2 e enumeração dos experimentos necessários.....	95
Tabela 4.5 - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 e seus erros padrão em (%)......	97

RESUMO

Este trabalho descreve os estudos eletroquímicos e espectroscópicos da eletrooxidação de etileno glicol e etanol sobre eletrodos constituídos de multicamadas metálicas $Pt_{pc}/(Pt_{1}Ir_{1})_{x}/Pt_{y}$, $Pt_{pc}/Ir_{x}/Pt_{y}$ (onde, x e y designam diferentes espessuras) e ligas $Pt_{pc}/(Pt_{x}Ir_{y})_{1.5ML}$ (onde, x e y designam diferentes frações atômicas).

Para a eletrooxidação de etileno glicol, foi observado que eletrodos que não apresentavam ligas na sua camada interna, ou seja, $Pt_{pc}/Ir_{3.0}/Pt_{3.0}$ apresentaram incremento na densidade de corrente de até 175%. Com o auxílio da técnica de planejamento fatorial, foi possível determinar que o efeito composição da camada interna foi o mais significativo. Utilizando FTIRRAS *in situ*, foi possível observar que a produção de CO_2 sobre eletrodos $Pt_{pc}/Ir_{3.0}/Pt_{3.0}$ é iniciada 100mV mais negativa e que sua produção foi aumentada em aproximadamente 140% em relação à Pt_{pc} .

Para a eletrooxidação de etanol, foi observado que o início do processo é iniciado 200mV mais negativo sobre eletrodos $Pt_{pc}/Ir_{x}/Pt_{y}$ e os valores de densidade de corrente aumentaram 375% sobre $Pt_{pc}/Ir_{1.3}/Pt_{10}$ em relação à Pt_{pc} . Sobre todos os eletrodos $Pt_{pc}/Ir_{x}/Pt_{y}$ a produção de CO_2 ocorre 100mV mais negativa, e, em especial sobre eletrodos $Pt_{pc}/Ir_{250}/Pt_{250}$ o aumento na produção de CO_2 foi de aproximadamente 960%. A quebra completa da ligação C-C da molécula de etanol, obtendo, portanto, apenas CO_L como intermediário e CO_2 como produto de reação foi pela primeira vez observada neste trabalho. Portanto, nenhuma banda relacionada à acetaldéido, bem como ácido acético foi observada utilizando FTIRRAS *in situ* sobre eletrodos $Pt_{pc}/Ir_{250}/Pt_{250}$.

ABSTRACT

This work reports the electrochemical and spectroscopic studies of ethylene glycol and ethanol electrooxidation onto $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_1\text{Ir}_1)_x/\text{Pt}_y$, $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_x/\text{Pt}_y$ (where x and y designate different thickness) and alloys $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_x\text{Ir}_y)_{1.5\text{ML}}$ (where x and y designate different atomic ratio) metallic multilayer electrodes.

About ethylene glycol electrooxidation, it was observed that metallic multilayer electrodes without alloys in the inner layer, i.e. $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3.0}/\text{Pt}_{3.0}$ exhibited an increase around 175% in the peak current. Using factorial design technique, it was possible to determine that the composition effect of the inner layer was the most significant. Using *in situ* FTIRRAS, it was observed that the CO_2 onset production over $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3.0}/\text{Pt}_{3.0}$ metallic multilayer electrodes shifted 100mV towards more negative values and its production was increased by approximately 140% compared to Pt_{pc} .

During the ethanol electrooxidation, it was observed that the process onset was shifted 200mV towards more negative values over $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_x/\text{Pt}_y$ and the peak current density increased about 375% over $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{1.3}/\text{Pt}_{10}$ compared to Pt_{pc} . The CO_2 production was shifted 100mV towards more negative for all $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_x/\text{Pt}_y$ metallic multilayer electrodes, and especially for $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{250}/\text{Pt}_{250}$ the CO_2 production increased up to 960%. A complete C-C bond cleavage for ethanol molecule, leading to CO_L as intermediate and CO_2 as final reaction production was for the first time observed in this work. Therefore, no band related to acetaldehyde and acetic acid was observed by *in situ* FTIRRAS over $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{250}/\text{Pt}_{250}$ metallic multilayer electrodes.

CAPÍTULO I

1 - INTRODUÇÃO

Embora a tecnologia de células a combustível seja promissora, um dos impedimentos ao desenvolvimento destes dispositivos que utilizam hidrogênio ou metanol como combustível, encontra-se na rápida desativação do catalisador pela adsorção do CO^[1]. Este intermediário está presente no hidrogênio como contaminante quando este provém da reforma de hidrocarbonetos, ou mesmo proveniente da desidrogenação direta do metanol na superfície do eletrodo. Devido a forte interação com a Pt, as moléculas de CO adsorvidas bloqueiam os sítios ativos, fazendo com que a eficiência das células a combustível diminua. Uma alternativa no sentido de aumentar a atividade eletrocatalítica dos eletrodos baseados em Pt, é a preparação de eletrocatalisadores binários Pt-M (onde M pode ser: Ru, Sn, Mo, W, Os e Ni etc)^[2- 8] terciários e quaternários^[9- 13], os quais podem ser obtidos via eletrodeposição.

Dentre os diferentes tipos de processos químicos e físicos para a obtenção de materiais, a eletrodeposição tem sido um processo muito usado pois apresenta importantes vantagens: *i)* os equipamentos são simples, *ii)* o procedimento é barato e *iii)* a espessura dos filmes eletrodepositados podem ser facilmente controlados e modificados. Além disso, obtém-se morfologias, microestruturas e composições que podem ser modificadas. Dentre os novos materiais já descritos, a eletrodeposição de multicamadas metálicas tem despertado atenção devida as suas características peculiares, tal como o incremento nas propriedades eletrocatalíticas destes novos materiais nanoestruturados.

1.1 – Multicamadas metálicas

No decorrer dos últimos quinze anos, cientistas eletroquímicos têm avançado no domínio das ciências dos materiais com o desenvolvimento de métodos eletroquímicos para sintetizar materiais eletrônicos incluindo semicondutores [14- 20], óxidos metálicos [21-23], nitretos metálicos [24,25], estruturas sobre silício [26,27] dentre outras.

O interesse em materiais nanométricos vem crescendo devido fato de suas propriedades ópticas, elétricas, magnéticas e mecânicas serem modificadas pela mudança das dimensões físicas dos materiais. Neste sentido, monocamadas (ML) e multicamadas metálicas (MM) são especialmente estudadas para aplicações como dispositivos, uma vez que sua dimensão de confinamento (espessura individual das camadas) pode ser mantida em poucos nanômetros para filmes finos. Uma representação esquemática de multicamadas metálicas contendo Pt em sua composição é apresentada na Figura 1.1.

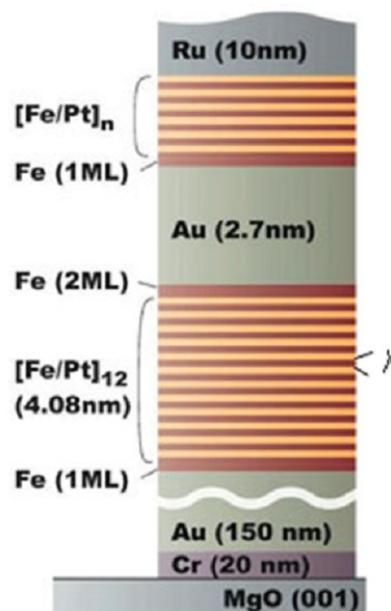


Figura 1.1 – Representação esquemática de mono e multicamadas. A modulação λ é a espessura de uma bicamada. As camadas individuais não são necessariamente iguais no decorrer da estrutura periódica [28].

Multicamadas metálicas são um tipo particular de estrutura cristalina nas quais ocorre um coerente empilhamento de planos cristalinos e comprimento de onda de modulação periódica da estrutura (λ), composição ou ambos ^[29-31].

Estruturas de MM foram produzidas pela primeira vez por Blum et al. ^[32] em 1921 pela deposição alternada de camadas de Cu e Ni utilizando o método de dois banhos eletroquímicos. As camadas foram de aproximadamente 24 μm e estes filmes foram explorados devido sua maior elasticidade em relação aos precursores metálicos puros ou ligas. Brenner et al. ^[33] foram os primeiros a utilizar único banho de deposição para produzir multicamadas de Cu e Bi. Vários anos depois em 1987, Cohen et al. ^[34] produziram multicamadas de Ag e Pd por pulso de corrente ou potencial em banho simples.

Recentemente, em 2007 Albert Fert e Peter Grunberg foram laureados com o Prêmio Nobel de Física ^[35] pela descoberta do fenômeno de Magneto Resistência Gigante (GMR - "*Giant Magnetoresistance*"). A GMR é um efeito mecânico quântico, um tipo de efeito de magnetorresistência, observado em estruturas de filmes finos compostos por camadas alternadas de metal ferromagnético e não-magnético. O efeito se manifesta como um decréscimo significativo da resistência elétrica sob a aplicação de um campo magnético externo. Quando o campo é nulo, as camadas ferromagnéticas adjacentes possuem uma magnetização anti-paralela visto que estão submetidas a um acoplamento ferromagnético deficiente entre as camadas. Sob o efeito de um campo magnético externo, as respectivas magnetizações das camadas se alinham e a resistência do conjunto cai significativamente. Os spin dos elétrons da substância magnética se alinham em igual número de maneira paralela e anti-paralela ao campo magnético aplicado, e, portanto, sofrem uma mudança de difusão magnética em uma menor quantidade em relação as camadas ferromagnéticas que se magnetizam de forma paralela.

A GMR foi descoberta em 1988 pelo Prof. Peter Grunberg ^[36], estudando o sistema multicamadas metálicas Fe/Cr/Fe. Simultaneamente e de forma

independente, o Prof. Albert Fert^[37] estudava o sistema Fe/Cr. O trabalho em colaboração de ambos pesquisadores resultou no nascimento da spintrônica.

A natureza dos valores da GMR podem ser facilmente modulados, variando-se dentre outros fatores, a composição, o ordenamento (ML empilhadas consecutiva ou alternadamente) e espessura das MM. Tais variáveis podem ser observadas na Figura 1.2.

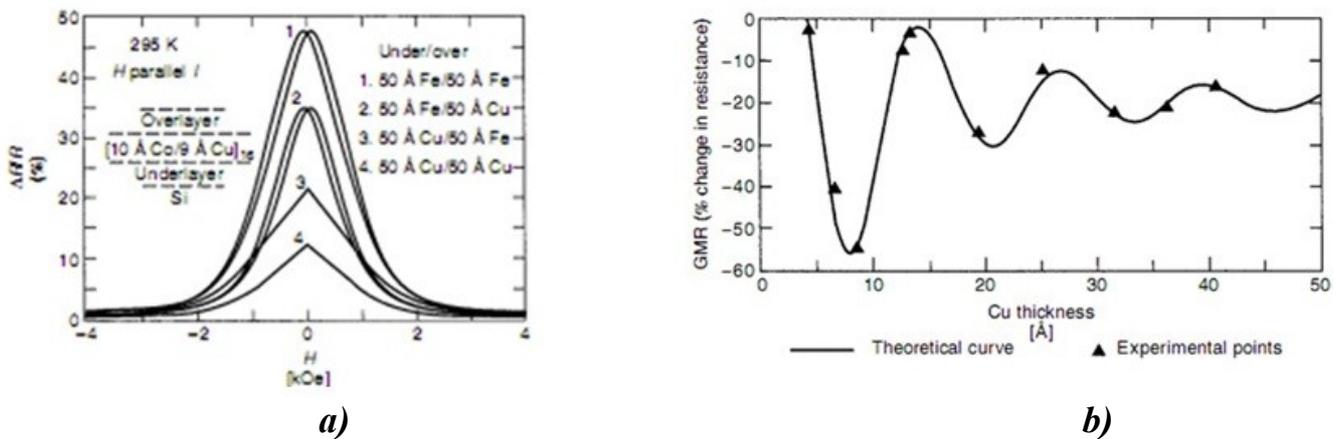


Figura 1.2 – Variação nos valores de GMR em função da a) composição e ordenamento e b) espessura das MM^[38].

Grande parte dos trabalhos abordando ML e MM tem sido realizada via CVD (*chemical / physical vapour phase deposition*). Quando a obtenção de MM pode ser efetuada utilizando a eletrodeposição, podemos citar como vantagens o fato de esta, ser uma técnica barata, que utiliza temperatura próxima a ambiente para a síntese, minimizando processos de interdifusão, a espessura das camadas pode ser controlada monitorando a carga, a composição e defeitos químicos podem ser controlados, aplicando um sobrepotencial específico. Os filmes ainda podem ser depositados sobre substratos com distintas formas e pode-se obter fases que não são termodinamicamente estáveis. Finalmente, é importante lembrar que os transientes galvanostáticos ou potenciostáticos podem revelar informações *in situ* a respeito da cinética e estrutura durante o crescimento.

Apesar de vários pesquisadores utilizarem banhos simples de eletrodeposição para a obtenção de mono e multicamadas, a utilização de banhos alternados foi inicialmente proposta por Blum em 1921^[32]. MM de Cu/Ni foram produzidas galvanostaticamente por Roos et al.^[39] pela transferência manual do eletrodo de trabalho entre 2 frascos reacionais contendo os precursores das camadas de Cu e Ni respectivamente. Camadas com espessuras da ordem de 5-100 nm foram obtidas utilizando este método.

Atualmente, há na literatura poucos artigos correlacionando eletrocatalise e sistemas MM. Contudo, Francis et al.^[40] estudaram a adsorção e oxidação de metanol, em função do número de ML de Pd depositadas sobre Re. Foram observadas modificações nas propriedades químicas envolvendo metanol-Pd em função da espessura dos filmes formados. Entretanto, estes sistemas não se caracterizavam como camadas alternadas de diferentes metais.

Koper et al.^[41] estudaram o mecanismo de crescimento de ML de Pt e a variação das energias de adsorção e efeitos verticais ligantes, utilizando o sistema $Pt_{x ML}/Ru(0001)$ com $x=1,1-5,0ML$. As superfícies foram preparadas por deposição a vapor em UHV (*ultra high vacuum*) e os autores correlacionaram as curvas voltamétricas com imagens STM (*scanning tunneling microscopy*) e cálculos teóricos utilizando DFT (*density functional theory*). Os autores observaram que o sistema $Pt_{ML}/Ru(0001)$ exibe um modo de crescimento do tipo Stranski-Krastanov^[42,43] após a deposição da segunda camada atômica. As superfícies apresentaram compressão atômica lateral (as quais resultam em tensões de rede) quando comparadas à estruturas bulk similares – Pt(111). Juntamente com o efeito vertical ligante, tais compressões atômicas laterais ocasionaram um enfraquecimento nas energias de adsorção de H_{ads} quando comparadas com Pt(111). Além disso, o sistema $Pt_{1,0ML}/Ru(0001)$ apresentou os menores valores de energias de adsorção.

Behm et al.^[44] estudaram a interação de CO sobre ML de ligas do tipo: $Pt_xRu_y/Ru(0001)$. As ligas Pt_xRu_y foram preparadas sob condições de UHV e os

autores utilizaram técnicas de STM, TDS (*thermal differential spectroscopy*) e FT-IRAS (*fourier transform infrared absorption spectroscopy*) para elucidarem os efeitos geométricos, vertical ligante e de tensões de rede das ML acerca de suas atividades eletrocatalíticas. Os autores observaram^[44] que CO absorveu-se na configuração linear sobre todas as composições das ligas e recobrimentos das ML. TDS e FT-IRAS permitiram distinguir diferentes naturezas na adsorção de CO_L; sobre sítios de Pt (2045-2100cm⁻¹) e Ru (1998-2057cm⁻¹). Além disso, foi possível observar para a molécula de CO_L um decréscimo na energia de adsorção e deslocamento para maiores número de onda com o aumento do recobrimento de sítios de Pt sobre as ML de Pt_xRu_y depositadas sobre Ru(0001). Tais variações se devem à desestabilização da ligação CO_L-Pt_xRu_y/Ru (0001) comparada à CO_L-Pt (111), devido a mudança na densidade de elétrons no centro da banda *d*^[44] ocasionado pelas repulsões laterais Pt-Ru devido ao maior tamanho dos átomos de Pt comparados com Ru.

Segundo diversos autores, superfícies constituídas de ML depositadas sobre superfícies monocristalinas apresentam significativas mudanças estruturais e eletrônicas. Tais mudanças estão relacionadas com a introdução de tensões (determinadas pelos parâmetros de rede do substrato monocristalino) e posterior mudança nos valores dos centros de banda *d* (ϵ_d). Kolb et al.^[45] demonstraram que ML de Pd_{ML} podem ter valores de energias de banda *d* (ϵ_d) desde -0,8 até +0,6eV quando depositadas sobre Re(0001) e Au(111) respectivamente. Quando o ϵ_d desloca-se para cima, um estado anti-ligante distinto aparece acima do nível de Fermi. Como os orbitais, ou estados anti-ligantes estão acima do nível de Fermi, eles estão vazios, e a ligação torna-se gradativamente mais forte com o aumento do número de orbitais anti-ligantes vazios. Caso contrário, se orbitais anti-ligantes são deslocados para baixo do nível de Fermi (e tornam-se ocupados) a ligação torna-se gradativamente mais fraca.

Kolb et al.^[45] demonstraram, que ML de um dado metal depositada em diferentes substratos metálicos estão sujeitas as tensões compressivas ou extensivas;

e estas são determinadas pelo parâmetro de rede do substrato, como ilustrado na Figura 1.3.

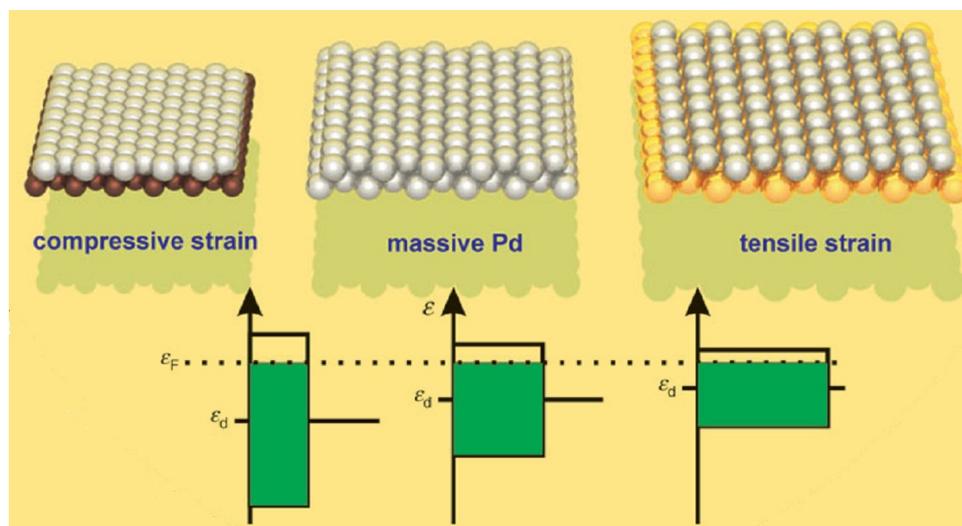


Figura 1.3 – Ilustração do deslocamento do centro da banda d ϵ_d em função das distâncias interatômicas das ML depositadas sobre substrato com parâmetros de rede semelhante e diferentes^[45].

Tais tensões de rede podem causar um aumento ou diminuição da largura da banda d do metal, conduzindo a um deslocamento do ϵ_d para conservar o grau de ocupação da mesma. A tensão extensiva causa o distanciamento entre átomos, resultando em um afinamento em energia da banda d dos metais, o que conduz ao aumento do ϵ_d . Contrariamente, a tensão compressiva leva a um alargamento em energia da banda d , conduzindo a um abaixamento do ϵ_d , acarretando, portanto, uma menor força de adsorção de adsorbatos.

Koper et al.^[46] também demonstraram que a composição e ordenamento das MM afetam as energias de adsorção de CO_L -Pt. Tais valores decrescem para as MM Pt, $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Pt}_2\text{Ru}$, $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{PtRu}_2$ e $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Ru}$ respectivamente. Por outro lado, os valores de energias de adsorção aumentam quando o sistema é assim ordenado: Ru, $\text{Ru}_{\text{ML}}/\text{PtRu}_2$, $\text{Ru}_{\text{ML}}/\text{Pt}_2\text{Ru}$ e $\text{Ru}_{\text{ML}}/\text{Pt}$ respectivamente.

A teoria acerca de catálise heterogênea desenvolvida por Boudart et al.^[47]

sugere a análise da atividade eletrocatalítica tendo como parâmetro a função trabalho (w). Kolb et al.^[48] demonstraram com o auxílio de experimentos em UHV, a dependência entre a função trabalho e o potencial de eletrodo. Mentus et al.^[49] estudaram as propriedades eletrônicas do sistema ML compostos por $Pt_xMe_{1-x}/Pt(111)$ (Me = Au, Bi, In, Pb, Pd, Sn e Cu) utilizando DFT e variando-se o grau de preenchimento dos orbitais d para os diversos metais escolhidos. Os autores observaram uma relação linear da função trabalho com a fração molar dos metais. Além disso, os valores de função trabalho das ligas de Pt decrescem quando estas são compostas por: Pd<Au<Cu<Bi<In<Sn<Pb.

O estudo de ML sobre superfícies modelo, como a deposição de ML sobre monocristais se faz fundamental. Contudo, estudos em condições realísticas operacionais estão mais próximos de suas futuras aplicações comerciais em dispositivos tecnológicos. Neste sentido, a implementação e melhoria de eletrocatalisadores dispersos sobre carbono se faz necessária para sua utilização em células a combustível

Manthiran et al.^[50] estudaram a deposição de ML compostas por nanopartículas de Pt sobre ligas PtCu, isto é, preparando partículas do tipo core-shell (Pt@Cu) para a RRO (reação de redução de oxigênio). Os autores observaram uma relação linear do aumento da área superficial e da corrente cinética da RRO com o aumento do teor nominal de Cu (retido na matrix de carbono).

Adzic et al.^[51-54] estudaram a deposição de ML de Pt sobre diversos materiais dispersos sobre carbono. Para tal, os autores utilizaram a técnica de deslocamento galvânico de Pt, por uma camada de Cu obtida por regime de subtensão - UPD (*under potential deposition*). A deposição de Cu nos núcleos (Ir, IrCo, Co, Pd dentre outros) ocorre em soluções de $CuSO_4$ em meio ácido até se obter a completa cobertura da ML de nanopartículas de Cu^0 . Para o completo deslocamento de Cu^{2+} por Pt^{2+} , o material eletrocatalítico é imerso em Pt^{2+} em meio ácido provida do sal K_2PtCl_4 , e assim garantindo a estequiometria 1:1 Cu:Pt. Os autores observaram incrementos nas RRO de 6 a 10 vezes^[53,54] para os sistemas $Pt_{ML}/Co@Pd/C$ e

Pt_{ML}/Pd/C respectivamente quando comparados com Pt/C. Ainda utilizando o mesmo método de deposição das monocamadas de Pt, Adzic et al.^[55] estudaram a eletrooxidação de etanol sobre eletrodos de Rh_(0.5ML)SnO_{2(2ML)}/Pt(111) e PtSnO₂/C comparando ambos com Pt(111). Os autores observaram um incremento significativo nas bandas posicionadas em 2342cm⁻¹ para os eletrodos monocamadas. Isto indica uma maior produção de CO₂ consequência da quebra da ligação C-C da molécula de etanol. Contudo, bandas posicionadas em 1715cm⁻¹ e 1277cm⁻¹ referentes à carbonila e ao ácido acético, respectivamente, indicam a presença de intermediários de reação e, portanto, a produção de CO₂ não foi a única via de reação presente.

Gonzales e Lima^[56] prepararam eletrodos constituídos de ML de Pt dispersas sobre nanopartículas de Ru e Rh dispersos em carbono (Pt/Rh/C e Pt/Ru/C), segundo a metodologia desenvolvida por Adzic et al.^[51- 55]. Os autores testaram as atividades electrocatalíticas destes materiais, para a eletrooxidação de etanol e CO. Medidas de XANES comprovaram um decréscimo (em maiores sobrepotenciais) nas vacâncias da banda 5d dos átomos de Pt sobre Ru/C e Rh/C, o que indica uma reduzida formação da ligação Pt-óxidos. Tal fato implica no enfraquecimento da ligação Pt-CO_{ads}, o que acarreta em maiores taxa de eletrooxidação e decréscimo no onset das curvas electrocatalíticas para os eletrodos ML de Pt/Rh/C e Pt/Ru/C.

Ainda utilizando a metodologia proposta por Adzic et al.^[51- 55], Gutierrez et al.^[57] estudaram a eletrooxidação do *stripping* de CO em função do número de MLs de Pt eletrodepositada sobre Au. Os autores observaram completa formação de ML de Pt, uma vez que processos redox característicos à superfície do substrato de Au não estavam presentes. Os valores de densidade de corrente e potencial de pico para o *stripping* de CO, forma deslocados para valores mais negativos com o incremento no número de ML, chegando até Pt_{10ML}/Au. Os autores^[57] sugerem que esta mudança electrocatalítica dos eletrodos Pt_{ML}/Au se deve principalmente à dois fatores: *i*) distintos parâmetro de rede da Pt e Au, o que acarretaria tensão da ML de Pt sobre Au (enfraquecendo assim a ligação CO_L-Pt) e *ii*) aumento da densidade de sítios ativos (steps e kinks) sobre a superfície de Pt (observada analisando o incremento na

corrente relativa à H_{upd}).

De um outro ponto de vista, nosso grupo de pesquisa tem estudado a correlação entre eletrocatalise e multicamadas metálicas de metais alternados [58- 63]. Pereira et al. [60] observaram incrementos na densidade de corrente de aproximadamente 295%, 266%, 140 e 380% para a eletrooxidação de metanol, etanol, formaldeído e ácido fórmico respectivamente utilizando eletrodos MM nanoestruturados de $Pt_{\text{pc}}/Rh_{2,3}/Pt_{1,7}$. Ainda para estes eletrodos [60], os autores realizaram medidas de XPS e apenas bandas $4d5/2$ referentes à Pt puderam ser observadas. Para eletrodos de ligas $Pt_{\text{pc}}/PtRh$, foi possível observar bandas Pt $4d5/2$ e Rh $3d3/2$. Isto evidencia o fato de apenas $Pt_{1,7ML}$ estar exposta sobre a superfície de $Pt_{\text{pc}}/Rh_{2,3ML}$ para os testes electrocatalíticos. Pereira et al. [62] estudaram a variação das espessuras da camada interna de Ir para os eletrodos $Pt_{\text{pc}}/Ir_{1,2}/Pt_{1,2}$ e $Pt_{\text{pc}}/Ir_{3,2}/Pt_{1,2}$. Os autores observaram deslocamento nos potenciais de pico de aproximadamente 180 e 160mV no sentido catódico para os eletrodos MM $Pt_{\text{pc}}/Ir_{3,2}/Pt_{1,2}$ e $Pt_{\text{pc}}/Ir_{1,2}/Pt_{1,2}$ respectivamente, para o *stripping* de CO quando comparados com Pt_{pc} . Para os eletrodos $Pt_{\text{pc}}/Bi_{1,2}/Pt_{1,2}$, Pereira et al. [63] observaram aumentos nas densidades de corrente de pico para a eletrooxidação de metanol de aproximadamente 315%. Foi observado ainda, que o potencial de pico do *stripping* de CO para eletrodos $Pt_{\text{pc}}/Bi_{1,2}/Pt_{1,2}$ deslocou 197mV no sentido catódico. Todos estes valores foram comparados com Pt_{pc} . Utilizando espectroscopia de impedância electroquímica, os autores evidenciaram um decréscimo na resistência de transferência de carga para a eletrooxidação de metanol sobre eletrodos $Pt_{\text{pc}}/Bi_{1,2}/Pt_{1,2}$ comparados com Pt_{pc} [63]. Acoplado a outras técnicas electroquímicas, os autores propuseram a existência do efeito GME (*giant multilayer electrocatalysis*) [63] correlata ao efeito GMR, devido ao decréscimo na resistência de transferência de carga e incrementos nas densidades de corrente de pico durante a eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas.

1.2 – Eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas

1.2.1 – Eletrooxidação de monóxido de carbono

Para explicar a forte ligação entre o CO e a Pt o modelo proposto por Blyholder et al.^[64] é o mais explorado. A ligação pode ser descrita através de uma doação eletrônica dos orbitais 5σ , que está localizado próximo ao átomo de carbono, para os orbitais desocupados ou parcialmente ocupados d_σ do metal. Uma vez que a formação dessa ligação produz um aumento formal de carga sobre o metal, ocorre uma retro-doação de parte dessa carga, dos estados d_π ocupados do metal para o orbital $2\pi^*$ antiligante da molécula de CO. Dependendo do grau de retro-doação para o orbital antiligante, a ligação CO-metal terá maior ou menor força de adsorção. Hammer e Norskov^[65] propuseram um modelo onde é possível entender as mudanças na estrutura eletrônica durante a adsorção de CO através de um processo de duas etapas. Inicialmente ocorre um deslocamento para menores energias da interação entre os estados de valência do CO e os elétrons sp do metal. A presença da banda d leva a uma divisão desses estados inicialmente estabilizados em estados ligante e antiligante. Esta é a segunda etapa, onde a interação entre o orbital $2\pi^*$ não ocupado e o orbital d do metal produz um deslocamento para menores energias do orbital d e um aumento no $2\pi^*$. O deslocamento em energia devido a interação entre o orbital 5σ e a banda d é de mesma ordem de magnitude, no entanto, o orbital antiligante perto do fim da banda d está quase que completamente ocupado e o resultado é somente um pequeno ganho devido a hibridização. Quando se considera diferenças entre energias de adsorção devemos então focalizar principalmente na interação entre o orbital $2\pi^*$ e a banda d . Todo o processo é mostrado esquematicamente na Figura 1.4 para o mais alto orbital molecular ocupado 5σ (HOMO) e o mais baixo desocupado $2\pi^*$ (LUMO) da molécula de CO.

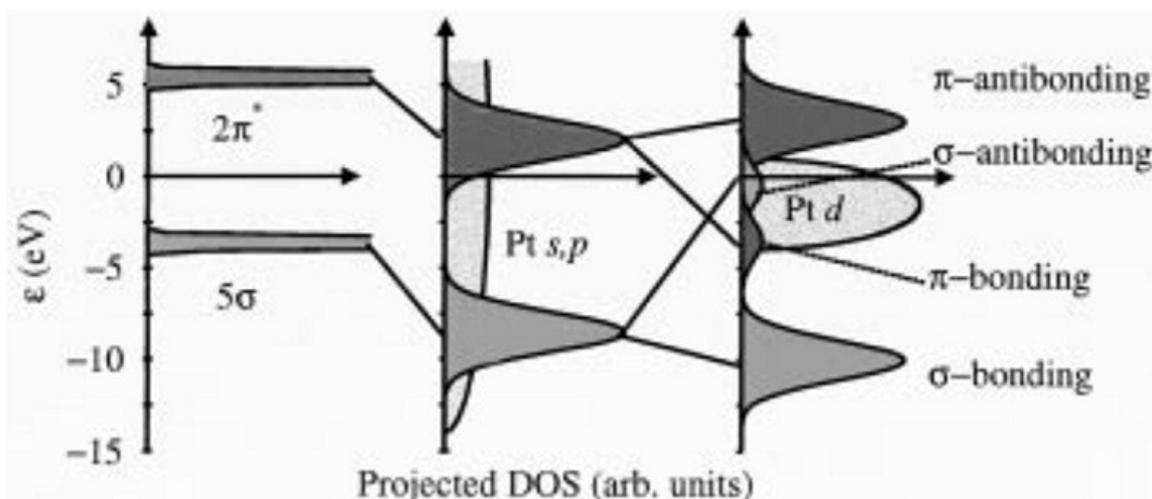


Figura 1.4 - Esquema do modelo de adsorção de CO em metal de transição em duas etapas^[65].

De modo geral, se a interação entre CO e metal é basicamente entre $2\pi^*-d$, a reatividade de um determinado átomo metálico pode ser determinada, numa primeira aproximação, pela localização do centro da banda d relativo ao nível de Fermi (ϵ_d). Deslocamentos em ϵ_d induzem mudanças na interação entre o adsorbato e a estrutura eletrônica do metal. Assim, quanto mais alto os valores de energia dos estados d do metal, mais forte será sua interação com o adsorbato, o que significa adsorbatos mais estáveis^[66].

Estudos de eletrooxidação de monóxido de carbono (CO) em superfícies de metais nobres são uma das reações mais estudadas e intrigantes em eletrocatalise^[67]. Um caso especial é a reação sobre eletrodos monocristalinos de platina ($Pt(hkl)$) que constitui em uma área que vem ganhando destaque tanto pelo interesse prático/tecnológico quanto fundamental em ciência de superfície. A adsorção e oxidação de CO adsorvido são importantes em eletroquímica de superfícies, já que a molécula dá lugar a distintas camadas de adsorção envolvendo diferentes geometrias de adsorção assim como seu produto de reação gera uma espécie não adsorvida (CO_2), de maneira que a superfície recupera a forma inicial.

Do ponto de vista prático, como abordado anteriormente, a reação e oxidação de CO é um dos maiores impedimentos ao desenvolvimento de células a combustível.

O entendimento da eletroquímica do CO, em superfícies bem definidas de Pt, poderia resultar no desenvolvimento de novos catalisadores para uso nestes dispositivos. Do ponto de vista fundamental, a oxidação de CO em Pt(*hkl*) pode levar também a uma compreensão mais clara entre eletrocatalise de CO e as propriedades atômicas de superfícies bem definidas.

Apesar do CO ser uma molécula de relativa simplicidade, seu comportamento eletroquímico é complexo, e por se tratar também de intermediários de reações orgânicas, sua compreensão se torna essencial em eletrocatalise. Neste sentido, o estudo dos processos mecanísticos referentes à eletrooxidação de CO se faz academicamente fundamental.

Há um grande número de trabalhos na literatura que trata da oxidação de monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}) em Pt na ausência de CO em solução (*stripping*). Seu comportamento voltamétrico varia consideravelmente com alguns parâmetros experimentais, principalmente a dependência com o potencial de adsorção.

Uma vez que o produto da reação é o CO₂ e por este não adsorver na superfície, o eletrodo após o *stripping* alcança rapidamente o perfil voltamétrico na ausência de CO_{ads}. Foi mostrado^[68,69] que a corrente voltamétrica na oxidação de uma monocamada de CO_{ads} contém contribuições de dois diferentes processos: *i*) dessorção oxidativa de CO, como CO₂ e *ii*) restauração da dupla camada envolvendo a adsorção aniônica de contra íons nos sítios livres de Pt. Dessa forma, a oxidação de *stripping* de CO pode ser representada por duas reações de transferência de carga.



Onde A representa o ânion presente no eletrólito suporte.

Nestes processos, a cobertura das distintas espécies pode ser diferente, assim, o

número de átomos de Pt coberto por CO e ânions não são necessariamente o mesmo. De fato, a cobertura de CO em Pt (111) está por volta de 0,68 de uma monocamada (ML), o qual foi assinalado uma estrutura ($\sqrt{9} \times \sqrt{9}$) R23.4⁰-13 CO^[70] que envolve uma densidade de carga de aproximadamente 325 $\mu\text{C cm}^{-2}$. Por outro lado, a cobertura de adsorção de (bi)sulfato é de 0,2 ML (duas unidades de carga por ânion envolvido na reação (5)) que corresponde à estrutura de ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$)^[71]. A contribuição do ânion juntamente com a carga livre leva a uma densidade de carga de 90 - 100 $\mu\text{C cm}^{-2}$ em ácido sulfúrico. O processo de adsorção de (bi)sulfato pode ser considerado rápido se comparado com a cinética de oxidação de CO^[69], assumindo que a adsorção ocorre imediatamente assim que os sítios de Pt são liberados.

A Equação 1.4 descrita pelo mecanismo de reação Langmuir-Hinshelwood mostra que pode ser equacionada da seguinte forma:



Onde a formação de Pt-OH também está em competição com a adsorção de ânions. Dessa maneira, os ânions têm um papel importante na cinética de reação, fato esse comprovado pelo deslocamento do início da reação de oxidação de CO_{ads} em Pt policristalina (Pt_{pc}) para potenciais mais positivos em experimentos com perclorato, sulfato e cloreto, respectivamente^[72].

Villegas e Weaver^[70] estudaram a adsorção de CO sobre Pt (111) em meio eletroquímico com a utilização das técnicas de FTIR e STM. As imagens de STM acusaram a presença de diferentes estruturas dependendo do potencial aplicado. A estrutura observada em 0,05V foi interpretada pelos autores como sendo do tipo (2x2)-3CO, apresentando um grau de recobrimento com CO (θ_{CO}) de 0,75. Os espectros de FTIR *in situ* obtidos no mesmo potencial apresentaram bandas de CO linear, em 2066 cm^{-1} e de tricoordenado, em torno de 1770 cm^{-1} . Um esquema das

principais formas de ligação do CO sobre a Pt(111) (linear, em ponte e tricoordenado (*hollow*)) é mostrado na Figura 1.5.

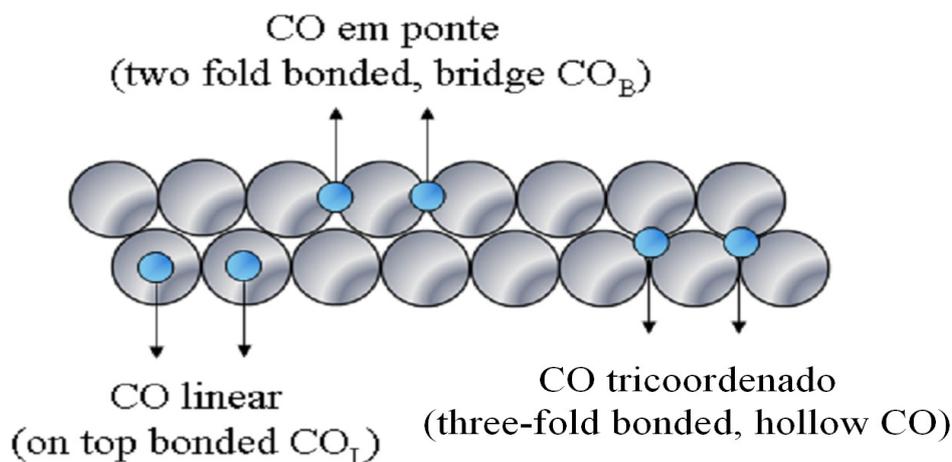


Figura 1.5 – Representação das principais formas de ligação do CO sobre Pt(111). CO linear: 2060-2075 cm^{-1} ; CO em ponte: 1830-1850 cm^{-1} ; CO tricoordenado: 1770-1790 cm^{-1} .

No intervalo entre o pico de ignição e a queda de corrente, Malkandi et al.^[73] descreveram em seu modelo processos oscilatórios, e diferentes reações foram propostas para explicar a origem desta instabilidade. Neste trabalho os autores mostram que a presença do ânion tem papel determinante neste processo. O mecanismo proposto para oxidação de CO em presença de ânions com adsorção competitiva se mostrou bastante representativo.

1.2.2 – Eletrooxidação de etanol

A oxidação eletroquímica do etanol tem sido objeto de vários estudos envolvendo técnicas espectro-eletroquímicas^[74- 79]. Um mecanismo detalhado para a reação de oxidação eletroquímica do etanol, envolvendo os intermediários de reação desta molécula é apresentado na Figura 1.6 por Kokoh et al.^[80].

Assume-se que a molécula de etanol se adsorve sobre superfícies de Pt, com posterior etapa de desidrogenação através do grupo α -C-H. Esta etapa de reação leva

a formação de acetaldeído adsorvido (etapas 1 e 2), o qual pode posteriormente desorver e ir para solução. Esta via reacional é aparentemente a mais simples, e justifica a maior concentração de acetaldeído encontrado em solução durante experimentos de eletrólise^[80]. A molécula de acetaldeído pode-se re-adsorver (etapa 3) e reagir com espécies OH_{ads} resultando na formação de ácido acético (etapa 4). Nesta última etapa, a oxidação ocorre via mecanismo bifuncional e é considerada indesejada, uma vez que a formação de ácido acético suprime a oxidação completa do etanol à CO_2 . Ácido acético pode ser também formado via as etapas reacionais 5 e 6, sem a formação de acetaldeído como intermediário. Contudo, esta via reacional é aparentemente menos favorável.

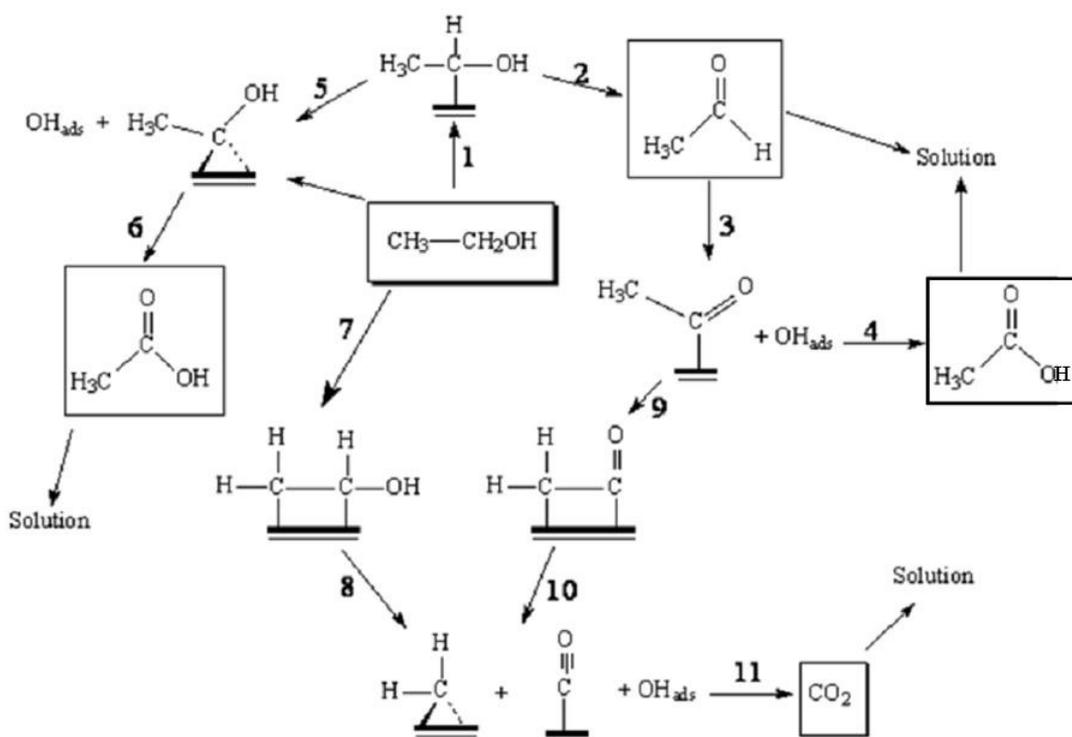


Figura 1.6 – Esquema geral para a oxidação de etanol sobre eletrocatalisadores de Pt-SnO₂^[80].

Camara et al.^[81] trabalhando com eletrodos de Pt(111) e diversas concentrações de etanol, detectaram, utilizando FTIR *in situ*, a presença de bandas relativas à ácido

acético em sobrepotenciais inferiores aos quais bandas de acetaldeído podem ser detectadas. Iwasita et al.^[82] observaram sobre eletrodos de Pt_{pc}, que a produção de acetaldeído é diretamente afetada pela concentração de etanol. Neste estudo, os autores não detectaram bandas relativas à presença de acetaldeído para concentrações de etanol inferiores a 0,1M. Weaver et al.^[83] utilizando uma janela prismática de ZnSe, observaram que nas seguintes condições experimentais: 0,25M etanol + 0,1M HClO₄ em superfícies de Pt(111), o mecanismo de eletrooxidação do etanol se dá via 4 elétrons e a espécie observada é ácido acético, como mostrado na equação 1.5.



Adzic et al.^[55], calcularam utilizando DFT as energias envolvidas para a formação dos intermediários de reação e a consequente quebra da ligação C-C do etanol sobre eletrodos PtRh/SnO₂(110). Analisando a Figura 1.7, os autores observaram que a formação de acetaldeído não é favorecida (com a energia envolvida neste processo aumentada de 0,66eV) e que a barreira energética para a formação da espécie intermediária CH₂CH₂O decresce no seguinte sentido: Pt/SnO₂ (1,53eV) > Rh/SnO₂ (0,98eV) > PtRh/SnO₂ (0,94eV).

Corroborando os dados espectroscópicos de FTIR *in situ* eletroquímico, os autores afirmam que a quebra da ligação C-C não ocorre via formação de acetaldeído como intermediário. Isto evidencia um mecanismo duplo na formação de CO₂: via oxidação direta de etanol e outra tendo acetaldeído como intermediário de reação.

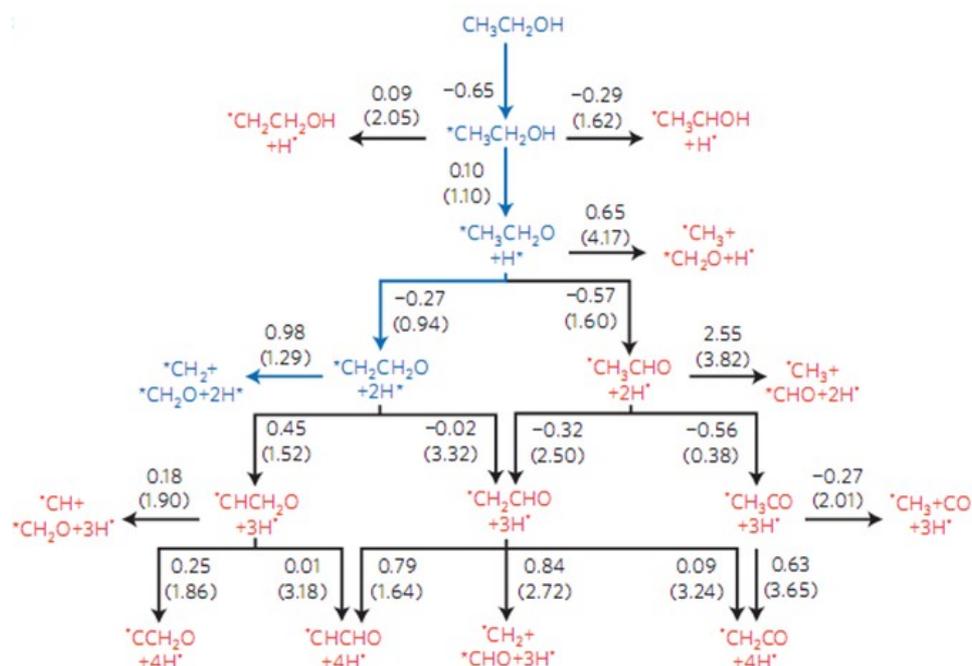


Figura 1.7 – Cálculo das possíveis vias reacionais para a lise da ligação C-C da molécula de etanol sobre superfícies de PtRh/SnO₂ (110). As energias de reação e barreiras energéticas em parênteses estão expressas em eV^[55].

Ainda analisando a Figura 1.6, a presença de CO adsorvido sobre Pt pode ser explicada utilizando duas etapas reacionais distintas: 7 e 8 ou 9 e 10. A primeira etapa implica na adsorção da molécula de etanol pelo grupo C-H e consequente lise da ligação C-C. A segunda etapa implica na ruptura da ligação C-H do intermediário de reação formado após a adsorção de acetaldeído. Em ambas as etapas, a espécie CO_{ads} reage posteriormente com OH_{ads} para formar CO₂.

1.2.3 – Eletrooxidação de etileno glicol

A eletrooxidação de etanol provê um exemplo de uma simples molécula com dois átomos de carbono, que é suscetível a reações paralelas. O principal problema está na quebra da ligação C—C, que exige uma considerável energia de ativação para atingir a oxidação completa até CO₂, sendo este um dos fatores que limitam o uso desse combustível em dispositivos de conversão de energia.

A eletrooxidação do etileno glicol, aparentemente, é considerada mais simples

que o etanol; uma vez que esta apresenta menor número de elétrons envolvidos na conversão total a CO₂ e menor densidade energética quando comparada ao etanol, como visto na Tabela 1.

Tabela 1 - Dados referentes à conversão de C₂H₆O₂ e CH₃CH₂OH à CO₂^[84].

Molécula	Conversão à CO ₂ / e ⁻	Densidade Energética / kWhkg ⁻¹
C ₂ H ₆ O ₂	10	5,2
CH ₃ CH ₂ OH	12	8,6

A eletrooxidação do etileno glicol pode ocorrer por vias paralelas de reação, conduzindo a outros produtos, conforme pode ser visto na Figura 1.8.

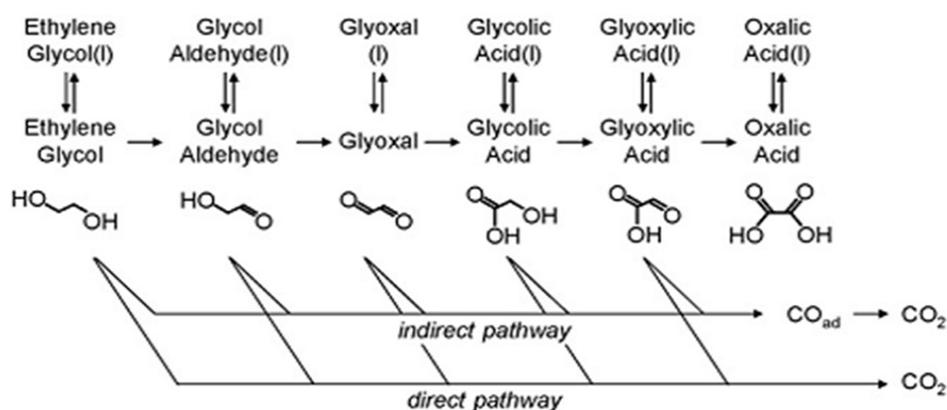


Figura 1.8 - Esquema reacional para a eletrooxidação de etileno glicol em eletrólitos ácidos, temperatura ambiente e sobrepotenciais inferiores à 0,9V^[84].

A formação destes produtos de oxidação incompleta diminui a densidade energética deste álcool.

Christensen e Hamnet^[85] estudaram a eletrooxidação de etileno glicol tanto em meio ácido como básico, utilizando para tal FTIR *in situ* e eletrodos de Pt_{pc}. Os autores propuseram dois caminhos possíveis para a eletrooxidação de etileno glicol: em meio ácido, a via preferencial daria CO₂ como produto final, enquanto o produto final da via paralela seria o ácido etileno glicólico. Em meio básico o produto da via preferencial seria CO₃²⁻, enquanto a via paralela daria como produto final o oxalato.

Weaver et al.^[86] utilizando FTIR *in situ*, estudaram a eletrooxidação de etileno glicol em eletrodos de Pt, Au e Ni policristalinos em meio alcalino. Sobre eletrodos de Au, os autores sugeriram a possível formação de glicolato, glioxal, glioxalato e oxalato. Sobre Pt, os referidos autores sugeriram a formação de intermediários como glicolato, oxalato e produtos como o carbonato. A formação de carbonato indicaria a ruptura da ligação C-C. Glicolato e glioxal foram identificados como os principais produtos reacionais sobre eletrodos de Ni.

Savinova et al.^[87] estudaram o efeito da microestrutura de eletrodos de Pt suportados em grafite na oxidação de etileno glicol em Na₂SO₄. Os autores observaram que os eletrodos suportados eram mais estáveis ao envenenamento por espécies adsorvidas e que os efeitos da microestrutura eram mais pronunciados na região compreendida entre os potenciais de 0,3V e 0,9V.

Em um trabalho utilizando eletrodos monocristalinos de Pt, Weaver et al.^[88] estudaram a oxidação de etileno glicol em Pt(111) modificado com átomos de Bi em meios de HClO₄. Os autores observaram que a presença de Bi na superfície do catalisador deslocava o início da oxidação do álcool cerca de 0,10V para maiores potenciais comparados à Pt(111). Contudo, maiores quantidades de CO₂ e menores quantidades de ácido oxálico foram observadas utilizando técnica de FTIR *in situ*.

Vielstich et al.^[89] estudaram a influência do conteúdo de Ru em eletrodepósitos de Pt:Ru e em eletrodos de PtRu suportados em carbono na eletrooxidação de etileno glicol. Os autores observaram incrementos na corrente com o aumento do recobrimento superficial de Ru (θ_{Ru}) até $\theta_{Ru} = 0,3$ nos eletrodepósitos. Espectros de FTIR *in situ* coletados em 0,5V indicaram uma maior quantidade de CO₂ em eletrodos com 18% em Ru do que eletrodos com 42% em Ru. Os autores concluíram que o Ru estaria aumentando a reação de vias paralelas que levariam a outros produtos que necessitassem de espécies oxigenadas adsorvidas para se formar, como exemplo, o ácido glicólico. Spinacé et al.^[90] estudaram a eletrooxidação de etileno glicol em eletrodos binários de PtRu, PtSn e ternários de PtRuSn suportados em carbono em meio ácido. Os eletrodos de PtSn exibiram maiores correntes de oxidação

em sobrepotenciais próximos de 0,20V.

As vias de reação do etileno glicol também foram estudadas utilizando DEMS. Behm et al.^[91] estudaram a formação de CO₂ gerada durante a oxidação do etileno glicol em eletrodos de Pt, PtRu e Pt₃Sn dispersos em carbono e em meio ácido. Os autores observaram uma diminuição do sinal de CO₂ (m/z = 44) a potenciais de 0,36V para o eletrodo de Pt₃Sn. Nos eletrodos de PtRu a diminuição foi observada a potenciais acima de 0,26V.

Como observado nos trabalhos anteriormente citados, os mecanismos e intermediários de reação envolvidos durante a eletrocatalise de pequenas moléculas orgânicas, estão diretamente relacionados com a superfície em estudo. Tais mecanismos são explicados à luz dos efeitos: *i*) vertical ligante, *ii*) ensemble geométrico (o qual acarreta tensões compressivas ou extensivas) e *iii*) mecanismo bifuncional.

Os trabalhos envolvendo as correlações entre eletrocatalise e eletrodos nanoestruturados de multicamadas metálicas são por hora, escassos e contraditórios. Portanto, é necessária a realização de um estudo sistemático envolvendo os seguintes parâmetros na preparação de eletrodos multicamadas metálicas: *i*) mensurar o efeito da espessura das camadas individualmente e sua inter/intra-relação, *ii*) características cristalográficas semelhantes e distintas das ML e *iii*) introdução de metais oxifílicos para propositalmente observar o mecanismo bifuncional.

1.3 - Objetivos

O presente trabalho foi realizado com duas ênfases principais:

- i*) Eletrodeposição de eletrodos multicamadas metálicas Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y (onde, x e y representam o número de monocamadas) e nas vias paralelas da reação de quebra da ligação C-C envolvendo as moléculas de etileno glicol e etanol.
- ii*) Eletrodeposição de eletrodos monocamadas metálicas Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1.5ML} (onde, x e y representam as razões atômicas Pt:Ir 1:1, 1:9 e 9:1) para a eletrooxidação de etanol.

CAPÍTULO II

2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – Reagentes utilizados

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (Millipore-MilliQ).

Para a preparação das soluções de eletrólito suporte, foi utilizado ácido perclórico 70% Aldrich PA.

Os demais reagentes para eletrodeposição, eletrooxidação e limpeza dos eletrodos são listados abaixo:

- Etileno glicol (Mallinckrodt PA)
- Etanol (Merck PA)
- $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich PA)
- $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich PA)
- Alumina (1 μm)
- Pt policristalina (99,9%, Degussa)

Para purgar as soluções, foi utilizado majoritariamente N_2 .

2.2 – Equipamentos utilizados

As medidas eletroquímicas de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizadas utilizando um potenciostato Radiometer, VoltaLab PGZ 301.

As imagens de AFM foram realizadas em um equipamento SPM Molecular

Imaging Pico LETM Multimode AFM/STM.

Para os experimentos de espectroscopia de infravermelho foi utilizado um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier Nicolet modelo Varian7000, com um detector MCT (telureto de cádmio e mercúrio). O controle de potencial foi feito utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT 30.

2.3 – Eletrodos

Neste trabalho, foram utilizados dois tipos de eletrodos de trabalho: discos polidos de Pt policristalina lisa com 1,0cm de diâmetro e multicamadas metálicas nanoestruturadas eletrodepositadas sobre Pt policristalina.

Todos os potenciais são referidos ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), preparado com a mesma solução utilizada como eletrólito suporte.

Duas placas de 2,0x1,0 cm de Pt-platinizada foram utilizadas como contra-eletrodos.

2.4 – Temperatura

Exceto os experimentos para a obtenção das energias de ativação (os quais foram conduzidos à: 15, 25, 35 e 45°C), todos os outros foram realizados à temperatura ambiente: 24±1,0°C.

2.5 – Procedimentos Experimentais

2.5.1 – Preparação dos eletrodos multicamadas metálicas

Neste trabalho, os eletrodos de MM nanoestruturadas foram eletrodepositadas sobre disco de Pt policristalina. Estes eletrodos tiveram distintas composições e espessura das MM, bem como o ordenamento destas.

Para a obtenção dos eletrodos MM, o seguinte procedimento experimental foi executado: os eletrodos do tipo disco de Pt_{pc} foram polidos com pasta de diamante de 1,0µm por aproximadamente 5 minutos para a remoção de óxidos superficiais e eletrodepósitos prévios. Após o polimento, o eletrodo foi mantido em solução sulfonítrica (H₂SO₄:HNO₃ 1:1) por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, tal eletrodo foi sonificado por 60 minutos: 30 minutos em acetona e 30 em água deionizada. Após este procedimento, o eletrodo de Pt_{pc} foi ciclado em 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ com vigoroso borbulhamento de N₂. Este procedimento foi realizado até que, com o auxílio da H_{upd} o fator de rugosidade (F_R) fosse estimado em F_R = 1,3.

A eletrodeposição de MM de Ir e Pt foi realizada aplicando-se um potencial constante de 0,05V, utilizando os sais dos metais como precursores. As MM de Ir e Pt foram obtidas eletrodepositando-se cada metal em soluções eletrolíticas distintas. Para a eletrodeposição de monocamadas (ML) consistindo de ligas de PtIr, as respectivas soluções precursoras foram preparadas com ambos os metais em distintas razões atômicas: Pt:Ir 1:1, 1:9 e 9:1.

A carga foi monitorada até a obtenção do número de MM ou ML desejadas.

2.5.2 – Normalização das áreas eletroativas dos eletrodos de trabalho

A normalização das áreas eletroativas, para futura comparação eletrocatalítica dos eletrodos MM com Pt_{pc} foi realizada utilizando dois métodos:

i) Para os eletrodos Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y e Pt_{pc}/(Pt₁Ir₁)_x/Pt_y, o método da integração da carga referente a H_{upd}^[59] foi utilizada; uma vez que apenas átomos de Pt_{ML} estavam expostos à solução eletrolítica.

ii) Para os eletrodos Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1.5ML} o método de normalização baseado na adsorção de CO sobre os sítios ativos^[58] foi utilizado.

Neste último método, o gás CO foi borbulhado por 10 minutos em solução eletrolítica de 0,1mol L⁻¹ HClO₄. Em seguida, a solução foi purgada por 20 minutos com gás N₂. O potencial de adsorção de CO foi de 0,05V. Após a purga foi realizada um voltametria cíclica à 50mV s⁻¹ nos intervalos de potenciais compreendidos entre 0,05-1,55V para a total remoção da ML de CO.

A corrente de eletrooxidação de CO foi integrada e o cálculo da área eletroativa foi feito considerando-se que, para oxidar uma ML de CO em 1,0cm² é necessária uma carga de 420μC. Deve-se destacar que esta carga está baseada na suposição de que cada molécula de CO está adsorvida em forma linear e ocupa apenas um sítio ativo do eletrocatalisador.

2.6 – Técnicas de caracterização

2.6.1 – Microscopia de força atômica

A técnica de 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 2.1, 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.

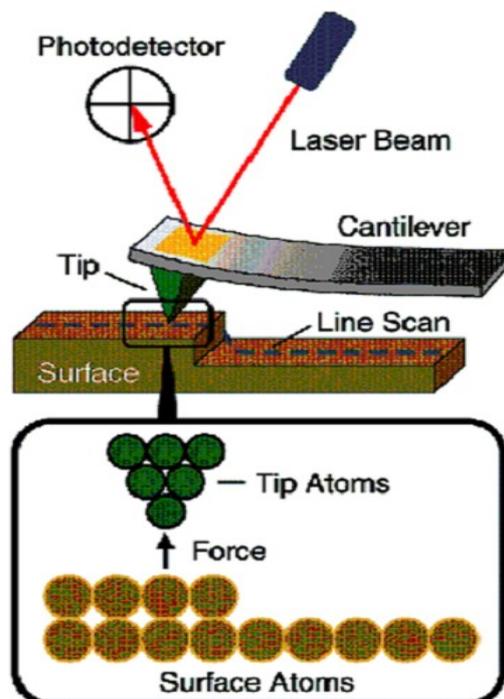


Figura 2.1 - Esquema ilustrativo do funcionamento de um microscópio de força atômica.

O deslocamento do cantilever que 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.

Esta 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 2.1.

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2} \quad \text{Eq. 2.1}$$

2.6.2 – Medidas de espectroscopia de infravermelho *in situ*

A técnica de infravermelho eletroquímico utilizada foi FTIRRAS (“*Fourier Transform Infrared Reflection Absorption Spectroscopy*”) *in situ*. A célula espectro-eletroquímica utilizada é mostrada na Figura 2.2 e assemelha-se à descrita na literatura^[92]. Para a coleta dos espectros, o eletrodo é colocado muito próximo à janela de infravermelho, formando-se entre o eletrodo e a janela uma fina camada de solução, cuja espessura foi sempre estimada em 2,0 μm ^[92]. Na camada fina a difusão está restringida e, portanto, todas as informações obtidas nos espectros referem-se aos processos que ocorrem na superfície do eletrodo e na camada fina de solução.

Em todos os experimentos de espectroscopia de infravermelho os mesmos foram realizados sem a presença de polarizador de luz *s,p*. Foi utilizada uma janela prismática hemisférica de CaF_2 com ângulos de 60°.

Cada espectro num dado potencial foi registrado a partir da média de 256 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} , com razão de reflectância (R/R_0) entre um potencial (R) e o potencial de referência (R_0) obtido em 0,05 V. Os interferogramas foram obtidos em séries entre um potencial de 0,05 - 1,5 V com saltos de potencial de

0,1V.

Os espectros apresentados foram calculados a partir de espectros obtidos em dois potenciais diferentes^[92]:

$$\Delta \frac{R}{R_0} = \frac{(R - R_0)}{R_0}$$

onde:

R_0 = espectro coletado no potencial de referência;

R = espectro coletado em outro potencial na mesma seqüência experimental.

Se $R_0 > R$, observam-se bandas negativas de espécies que foram produzidas no potencial em que R foi coletado. Já, se $R_0 < R$, são observadas bandas positivas de espécies que foram consumidas no potencial em que R foi coletado. Assim:

- Bandas negativas → espécies produzidas;
- Bandas positivas → espécies consumidas;
- Bandas bipolares → espécies adsorvidas que estão presentes nos dois potenciais utilizados, e que apresentaram variação de frequência pela mudança de potencial.

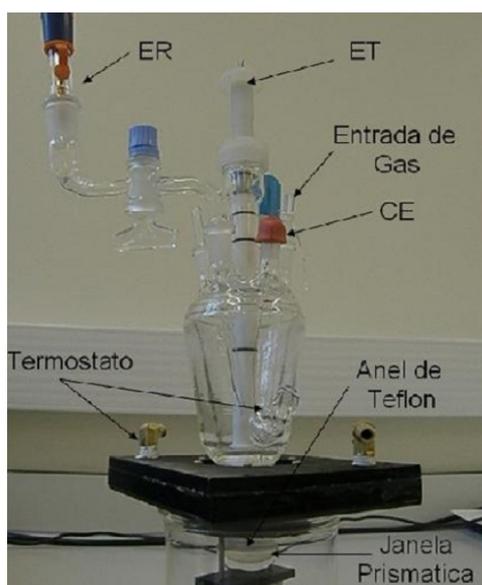


Figura 2.2 – Célula espectro-eletróquímica usada nas medidas de FTIRRAS *in situ*.

CAPÍTULO III

A ELETROOXIDAÇÃO DE ETILENO GLICOL SOBRE ELETRODOS MULTICAMADAS METÁLICAS $Pt_{p\prime}/Ir_x/Pt_y$ e $Pt_{p\prime}/(Pt_1Ir_1)_x/Pt_y$

3.1 - Eletrodeposição de multicamadas de Ir

A natureza da camada intermediária em eletrodos MM é fundamental para o controle da atividade electrocatalítica. Neste sentido, com o objetivo de investigar o efeito do ensemble geométrico na inserção de tensões nas redes cristalinas, foram preparados eletrodos MM com camadas intermediárias compostas por Ir ou ligas PtIr. Estes eletrodos foram denominados $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$ e $Pt_{pc}/(PtIr)_x/Pt_y$.

Platina e irídio apresentam estruturas cristalinas do tipo cúbica de face centrada com grupo espacial Fm-3m e número de grupo espacial 225. A Figura 3.1 apresenta as estruturas cristalinas para Pt e Ir. Tais estruturas cristalinas foram simuladas com o auxílio do pacote computacional Carine[®] v3.1^[93] e se ateu à apenas 2 elementos (Pt e Ir) devido a utilização de apenas estes dois elementos no decorrer deste texto.

Pode-se observar que ambas as estruturas apresentam comprimento de ligações próximo e conseqüentemente volume de célula unitária semelhante. Além da semelhança cristalográfica, Pt e Ir apresentam raios médio semelhantes: $r_{Pt} = 134\text{pm}$ e $r_{Ir} = 135\text{pm}$.

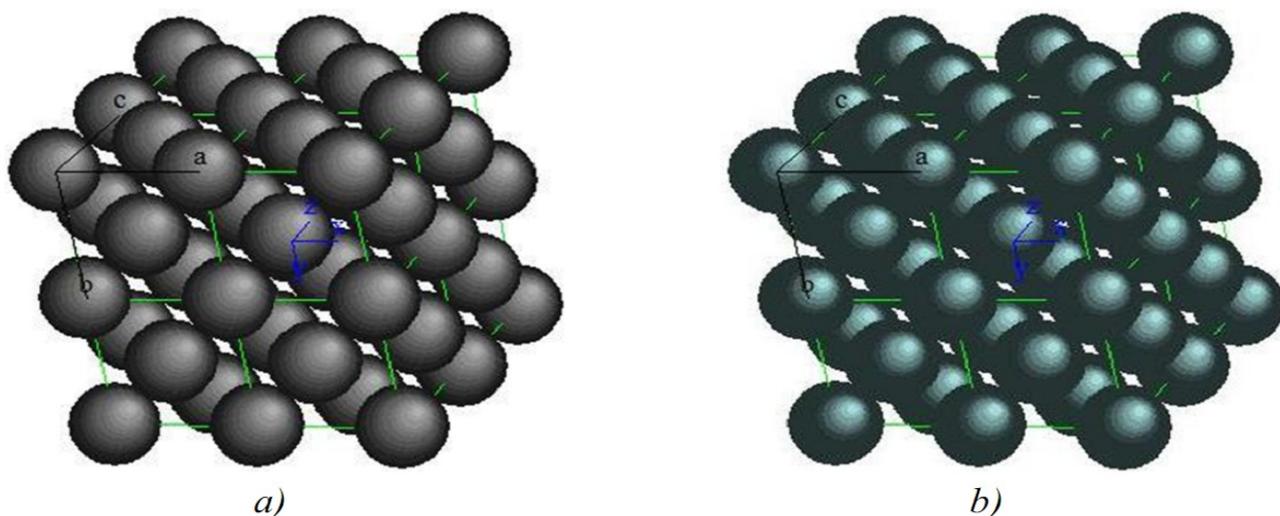


Figura 3.1 - Estruturas cúbicas de face centrada (ccp) Fm3m (225). a) Pt e b) Ir. $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. $a_{Pt}=b_{Pt}=c_{Pt}=392,42$ pm e $a_{Ir}=b_{Ir}=c_{Ir}=383,9$ pm.

Para um melhor entendimento dos processos relativos à eletrodeposição de Ir sobre superfícies de Pt_{pc}, foi realizado primeiramente o estudo do tempo necessário para a obtenção de monocamadas de Ir sobre Pt_{pc}, bem como a variação do número de monocamadas.

A adsorção de hidrogênio sobre Ir e Pt inicia-se aproximadamente na mesma região de potencial. Processos relacionados à região de dupla camada correspondem a mesma extensão de potencial da Pt^[94]. O Ir apresenta uma característica na região de adsorção de oxigênio que difere dos outros metais nobre, como já apresentado na literatura^[94]. Este comportamento tem sido interpretado em termos de quimissorção reversível de espécies oxigenadas na superfície metálica. A Figura 3.2 apresenta a evolução dos eletrodepósitos de Ir sobre Pt_{pc}. Aumentando-se o tempo de eletrodeposição, o número de ML de Ir sobre Pt_{pc} aumenta conseqüentemente.

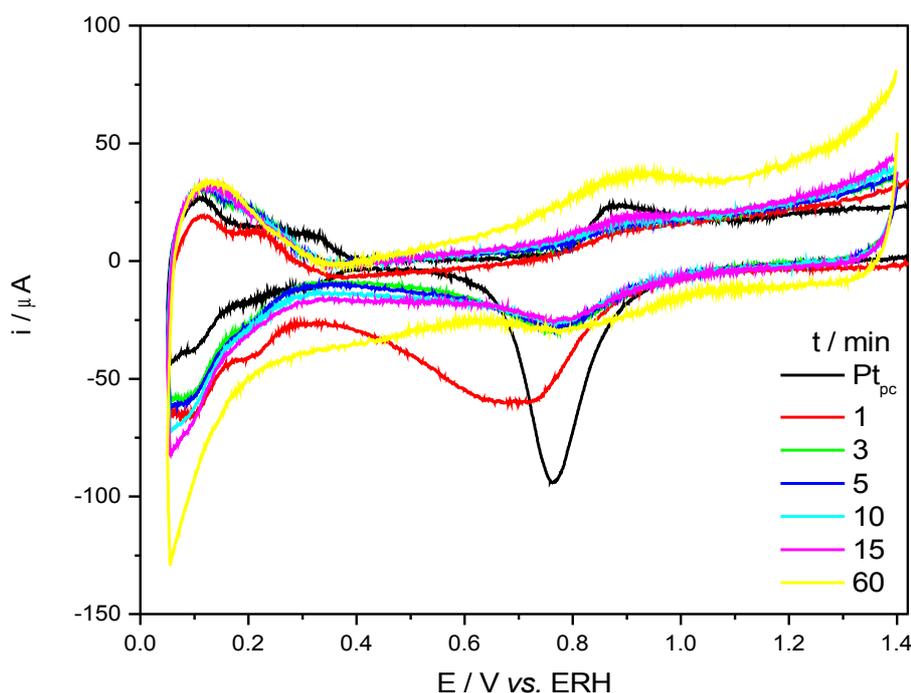


Figura 3.2 – Perfil voltamétrico para eletrodepósitos de Ir sobre Pt em diferentes tempos. 10^{-4} mol L⁻¹ IrCl₃.3H₂O + 0,1 mol L⁻¹ HClO₄. $v = 50$ mV s⁻¹. T = 23°C.

A irreversibilidade dos processos redox do Ir foi confirmada por RDS (*reflectance difference spectroscopy*)^[95]. Estas investigações mostraram resposta máxima em aproximadamente 1,5V, ou seja, o potencial de maior pico nos voltamogramas. O mecanismo abaixo foi proposto:



Quando o potencial anódico limite é $> 1,3\text{V}$; observa-se a reação de desprendimento de oxigênio sobre Ir.

Como visto anteriormente e já descrito na literatura, Behm et al.^[44] observaram mudanças na densidade de elétrons na banda *d* de MM PtRu/Ru(0001), devido o maior tamanho dos átomos de Pt comparados com Ru. Neste caso, os autores estudavam um sistema que apresentava propositalmente superfície ML do tipo liga PtRu exposta à adsorção de CO. Sendo assim, o mecanismo bifuncional deve estar operante juntamente com efeitos de tensões de rede.

Correlato ao presente trabalho, onde Pt_{ML} foi depositada sobre ligas PtIr_{ML}, Koper et al.^[46] estudaram utilizando DFT a adsorção de CO sobre Pt_{ML} depositada sobre superfícies bimetálicas Pt₂Ru e PtRu₂. Os autores observaram que a energia de adsorção CO-Pt_{ML} é menor para o ensemble Pt_{ML}/PtRu₂ (-1,12eV) comparado com Pt_{ML}/Pt₂Ru (-1,27eV). Foi observado que um decréscimo na energia de adsorção CO-Pt_{ML}, acarretará também um decréscimo no número de onda do estiramento C=O. Segundo os autores, os valores de estiramento decrescem de 2096cm⁻¹ para 2017cm⁻¹ para os ensembles Pt_{ML}/Pt₂Ru e Pt_{ML}/PtRu₂ respectivamente.

No presente estudo, a liga de PtIr com fração molar Pt:Ir 1:1 foi eletrodepositada na camada intermediária. A semelhança cristalográfica entre Pt e Ir é

notória, e estes metais foram escolhido propositalmente para se mensurar a modulação nas propriedades eletrocatalíticas referentes à inserção de uma liga com propriedades cristalográficas semelhantes. Deve-se ainda ressaltar que, neste caso, o mecanismo bifuncional não deve ser uma explicação razoável para descrever as propriedades, uma vez a liga de PtIr estará confinada na camada intermediária, na forma de $Pt_{pc}/(PtIr)_x/Pt_y$. Além disso, trabalhos prévios deste grupo, utilizando eletrodos MM de $Pt_{pc}/Rh/Pt^{[60]}$ e $Pt_{pc}/Ru/Pt^{[58]}$ juntamente com XPS, mostraram que a camada superficial dos eletrodos MM é composta apenas por Pt_{pc} .

A título de comparação, também foram preparados eletrodos MM apenas com Ir na camada intermediária: $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$. Sabe-se que a espessura das MM afetam diretamente suas propriedades, como visto na Figura 1.2b. Neste sentido, foram preparados eletrodos MM $Pt_{pc}/(PtIr)_x/Pt_y$ e $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$ variando-se o número de ML entre 1,2 e 3,0ML. Como o presente sistema exhibe diversas variáveis a serem modificadas, técnicas quimiométricas tal como planejamento fatorial se faz importante na trilhagem de qual variável é mais significativa.

3.2 – Eletrocatalise do etileno glicol sobre eletrodos multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$ e $Pt_{pc}/(Pt_1Ir_1)_x/Pt_y$

Utilizando planejamento fatorial é possível diminuir o número de experimentos comparado com as metodologias tradicionais. 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 as propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos MM $Pt_{pc}/(Pt_1Ir_1)_x/Pt_y$ e $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$ comparando-os com Pt_{pc} . As seguintes variáveis foram estudadas: composição da camada interna, espessura da camada interna e espessura da camada externa. Como resposta, foi investigado o comportamento da densidade de corrente de pico referente à eletrooxidação do etileno glicol. Os níveis e variáveis do

planejamento fatorial 2^3 estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Níveis e variáveis utilizados na preparação do planejamento fatorial 2^3 para estudo da eletrocatalise do etileno glicol para eletrodos MM.

Variáveis	Níveis	
	(-)	(+)
Composição MM Interna	Ir	Pt ₁ Ir ₁
ML _{Interna}	1,2	3,0
ML _{Externa}	1,2	3,0

Em um planejamento fatorial 2^3 um total de 8 experimentos (feitos em duplicata) devem ser realizados através da permutação das variáveis e de seus níveis. A Tabela 3.2 mostra os experimentos com seus respectivos níveis frente cada variável.

Tabela 3.2 - Permutação entre os níveis das variáveis a serem estudadas no planejamento 2^3 e enumeração dos experimentos necessários.

Experimento	Composição Camada Interna	ML _{Interna}	ML _{Externa}
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Como estudo inicial, investigamos o comportamento voltamétrico em solução ácida de uma camada de Ir (Pt_{pc}/Ir), da liga Pt_{pc}/(Pt₁Ir₁)_{1.2} e da MM Pt_{pc}/Ir/Pt e todos os

resultados foram comparados com o comportamento da Pt_{pc} . Estes resultados estão apresentados na Figura 3.3.

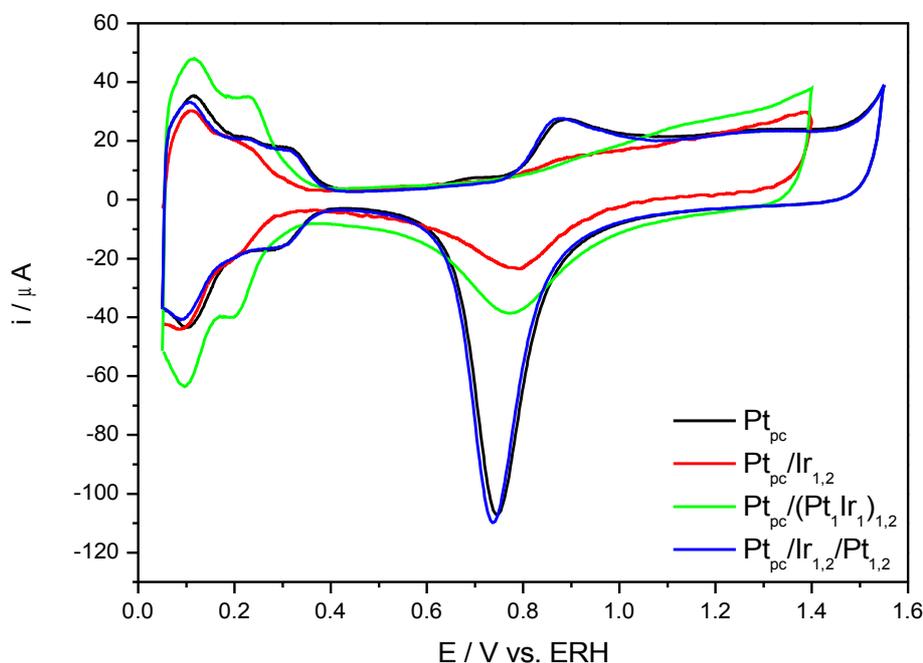


Figura 3.3 – Perfil voltamétrico para eletrodos MM e Pt_{pc} em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$.

É importante frisar que os valores de corrente apresentados não estão normalizados pela área eletroativa dos eletrodos. Desta forma, como a região de H_{upd} para os eletrodos Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Ir_{1,2}/Pt_{1,2}$ se sobrepõem, qualquer incremento nas densidades de corrente para a eletrooxidação de etileno glicol não se deve a efeitos de área. As curvas voltamétricas para a eletrooxidação de etileno glicol^[84,96-98] sobre Pt_{pc} e oito eletrodos MM propostos no planejamento fatorial estão apresentados na Figura 3.4.

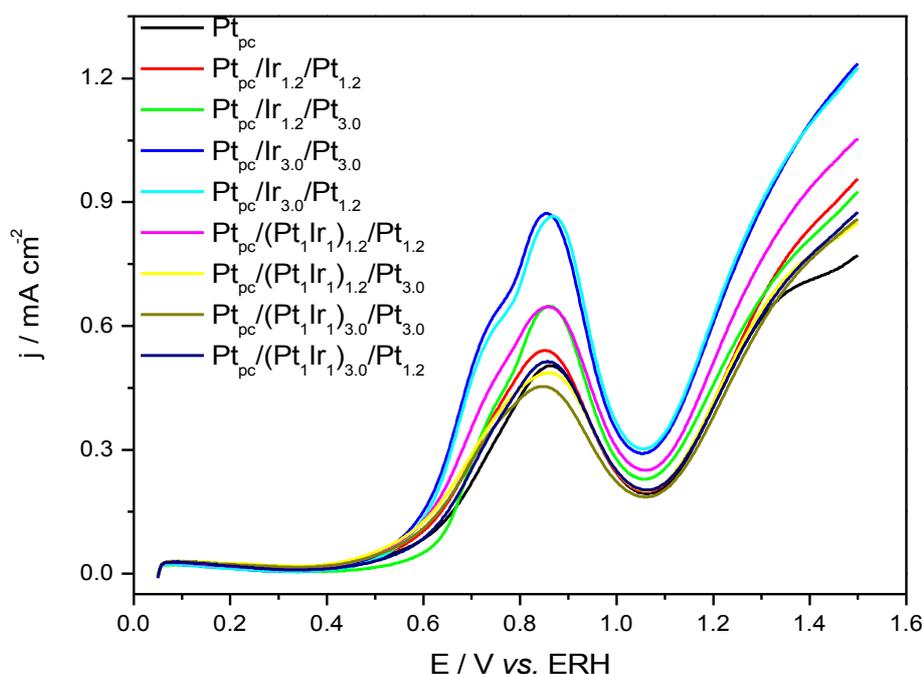


Figura 3.4 – Perfil voltamétrico para a eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etileno glicol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 sobre eletrodos MM e Pt_{pc} . $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$.

Observa-se inicialmente que a região de hidrogênio ($0,05\text{-}0,4\text{V}$) encontra-se totalmente suprimida devido à presença de espécies orgânicas adsorvidas na superfície. No potencial próximo de $0,55\text{V}$ é observado um aumento na densidade de corrente até seu valor máximo situado em $0,85\text{V}$. Neste potencial observa-se incrementos de até 175% na densidade de corrente para eletrodos $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$ e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{1,2}$ comparados com Pt_{pc} . Contudo, os eletrodos MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_1\text{Ir}_1)_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$ apresentaram densidades de corrente inferiores à Pt_{pc} . Portanto, poderia se propor que é possível modular a atividade eletrocatalítica dos eletrodos MM com a variação do número de camadas e sua composição.

Em sobrepotenciais próximos a $1,1\text{V}$, a densidade de corrente passa por um mínimo e, em seguida, é observado novo incremento nas densidades de corrente devido à eletrooxidação de etileno glicol presente no seio da solução.

Ainda analisando a Figura 3.4, observa-se a presença de um processo acoplado na curva voltamétrica em aproximadamente $0,73\text{V}$. Tal processo foi observado apenas sobre eletrodos nanoestruturados de MM (mais evidente sobre MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$ e

Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{1,2}). Christensen et al.^[99] observaram processos acoplados parecidos, quando estudaram a eletrooxidação de metanol sobre RuO₂ disperso em Pt. Segundo os autores, tal ombro voltamétrico está relacionado à desidrogenação da espécie orgânica.

Estudando a eletrooxidação de etileno glicol e seus derivados C₂ sobre eletrodos Pt/C, Behm et al.^[84] utilizando DEMS, observaram o mesmo processo acoplado situado em 0,7V. Os autores sugerem que tal ombro nas curvas voltamétricas corresponde a oxidação do CO_L adsorvido em baixos sobrepotenciais à CO₂. O mesmo processo também foi observado durante eletrooxidação de glicolaldeído. Nenhum processo nesta região de sobrepotenciais foi observado para Pt_{pc}, o que evidencia uma possível mudança mecanística para eletrodos MM, ou apenas uma mudança na velocidade de formação e decomposição dos intermediários de reação. Todavia, um estudo mais sistemático utilizando FTIRRAS *in situ* acoplado ao *stripping* de CO e polarizadores *s,p* é necessário.

A melhor maneira de interpretar o efeito das três variáveis estudadas (composição da camada interna, ML_{In} e ML_{Ex}) 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 2³, pode ser feita usando uma representação na forma de cubo, como mostra a Figura 3.5. Nesta, 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.

Os efeitos calculados podem ser explicados como contrastes geométricos^[100]. No estudo da composição MM interna como efeito principal, 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 3.2. A Figura 3.5 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 composição MM interna e situada no nível superior (+). Os outros dois efeitos principais também

são contrastes entre faces opostas e perpendiculares ao eixo do fator correspondente.

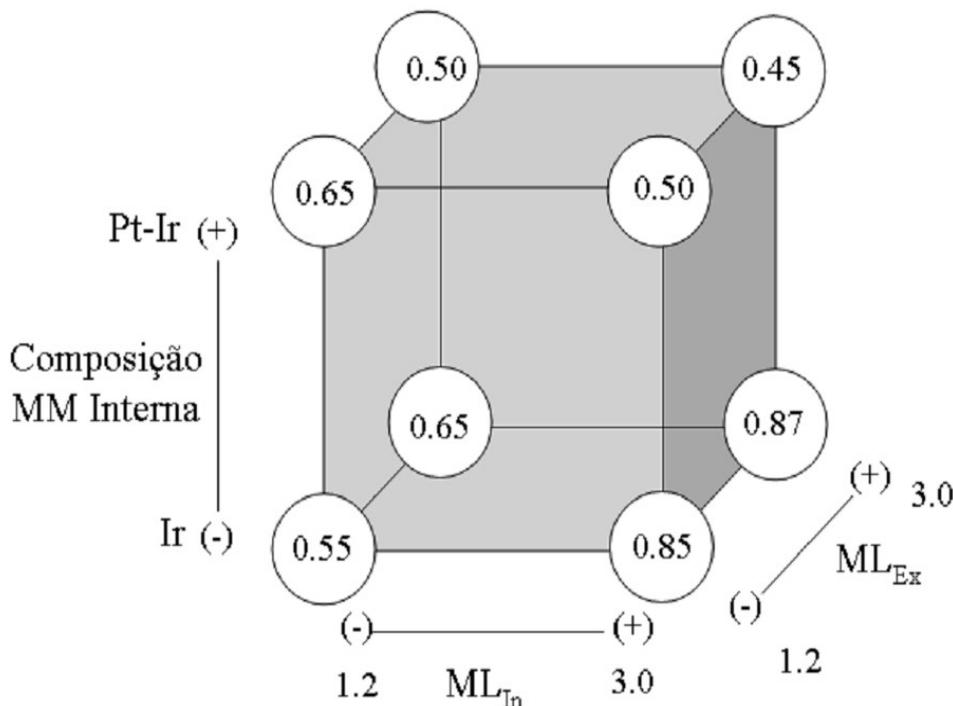


Figura 3.5 - Diagrama para interpretação dos resultados obtidos no planejamento fatorial 2^3 . As respostas no vértice do cubo representam os valores das densidades de corrente de pico (j) dos eletrodos MM $Pt_{pc}/Ir_{ML}/Pt_{ML}$ e $Pt_{pc}/(PtIr)_{ML}/Pt_{ML}$.

Observa-se, que de modo geral, para a variável composição MM interna que os valores nas densidades de corrente aumentam quando sua composição é mudada de PtIr (+) para Ir (-), ou seja, eletrodos MM $Pt_{pc}/Ir_{ML}/Pt_{ML}$ apresentam maior atividade eletrocatalítica quando comparados com $Pt_{pc}/(PtIr)_{ML}/Pt_{ML}$.

Nota-se ainda, que a menor densidade de corrente é obtida no sentido de todos os níveis superiores das variáveis, o que corresponde ao experimento 8 (+++) e, por outro lado, o melhor resultado foi obtido nos níveis (- - +); que corresponde ao experimento 7.

A média dos efeitos principais e de interação podem ser vistos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 e seus erros padrão em (%).

Média	0,628 ± 0,023
Efeitos Principais	
1 (Composição MM Interna)	-0,205 ± 0,045
2 (ML _{Interna})	0,08 ± 0,045
3 (ML _{Externa})	-0,02 ± 0,045
Interação de 2 Efeitos	
1 2	-0,18 ± 0,045
1 3	-0,08 ± 0,045
2 3	0,005 ± 0,045
Interação de 3 Efeitos	
1 2 3	0,045 ± 0,045

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:

$$t_{8 \times} E_{P. E.} = 2,306 \times 0,045 = 0,1038$$

Aplicando esse critério aos valores da Tabela 3.3, conclui-se que apenas os efeitos da composição MM interna e interação entre a composição MM interna-ML_{in} são significativos para o presente caso. É importante notar que o efeito ML_{in} analisado separadamente não é estatisticamente significativo.

Analisando-se os valores destes efeitos (efeito principal 1 e de interação 1-2), é possível observar que ambos apresentam sinal negativo. O efeito composição MM interna é estatisticamente o mais significativo. Isto é indicativo de que a resposta do planejamento fatorial ($j/\text{mA cm}^{-2}$) aumentará na medida em que o valor deste fator for analisado em seu nível inferiores. Por exemplo, a maior densidade de corrente ($0,87 \text{ mA cm}^{-2}$) foi obtida para os níveis composição MM interna (Ir [-]). A espessura das ML internas e externas não foram estatisticamente significativas. Contudo, no

nível inferior da composição MM interna (Ir), é possível observar o incremento da densidade de corrente com o aumento do número de ML_{In} .

3.3 – Energia de ativação

A maior e menor atividade eletrocatalítica dos eletrodos MM foi apresentada na Figura 3.5. Nesta, os eletrodos MM $Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0}$ e $Pt_{pc}/(Pt_1Ir_1)_{3,0}/Pt_{3,0}$ apresentaram maiores e menores valores de densidade de corrente respectivamente, e comparados com Pt_{pc} . Tais valores devem estar refletidos nas respectivas energias de ativação (E_a) destes eletrodos, como pode ser visto na Figura 3.6.

Como pode ser observado, os valores de E_a para a eletrooxidação de etileno glicol sobre eletrodos MM, podem assim ser ordenados: $Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0}$ ($26,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) < Pt_{pc} ($43,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) < $Pt_{pc}/(Pt_1Ir_1)_{3,0}/Pt_{3,0}$ ($45,8 \text{ kJ mol}^{-1}$). Iwasita et al. ^[101], observaram valores de E_a para a eletrooxidação de metanol sobre eletrodos ligas de Pt:Ru 85:15 e 50:50 de aproximadamente 60 kJ mol^{-1} . Para a eletrooxidação de etanol, Behm et al. ^[102], observaram valores próximos de 67 kJ mol^{-1} . Esta maior E_a aparente para a eletrooxidação de etanol à CO_2 (comparada com metanol) é principalmente atribuída à maior barreira energética envolvida no rompimento da ligação C-C, comparada à oxidação do grupo C-OH. Portanto, considerando a complexa natureza da molécula de EG e de seus vários intermediários de reação, os valores de E_a obtidos para os eletrodos MM nanoestruturados $Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0}$ estão de acordo com a maior densidade de corrente apresentado por estes na Figura 3.4. Por outro lado, o eletrodo $Pt_{pc}/(Pt_1Ir_1)_{3,0}/Pt_{3,0}$ também apresentou a menor densidade de corrente (Figura 3.4) e menor valor de E_a comparados com Pt_{pc} .

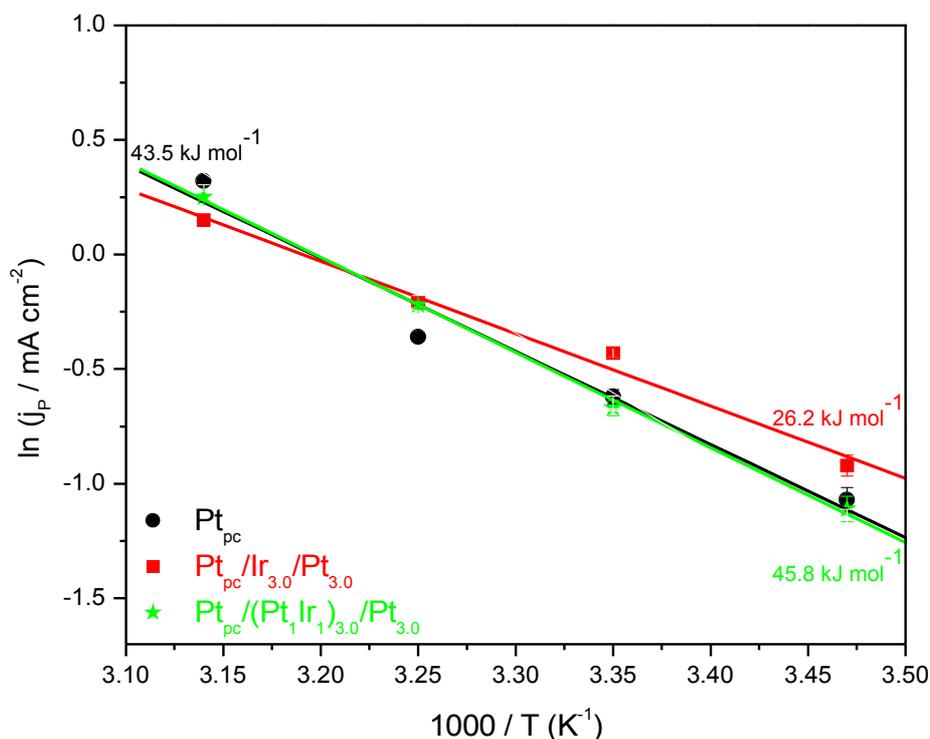


Figura 3.6 - Gráfico de Arrhenius para a eletrooxidação de 0,5 mol L⁻¹ etileno glicol + 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ sobre eletrodos de Pt_{pc}, Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0} e Pt_{pc}/(Pt₁Ir₁)_{3,0}/Pt_{3,0}.

A completa eletrooxidação de moléculas C2 e consequente rompimento da ligação C-C, é difícil de observar sob condições eletroquímicas. Este é um dos fatores limitantes para a aplicação de células a combustível de etanol. Cálculos teóricos utilizando DFT, mostraram que os menores estados energéticos envolvendo intermediários de eletrooxidação do etanol com grupos C-O e C-C sobre eletrodos Pt₃Sn(111), envolvem a formação das seguintes espécies adsorvidas: 1 hidroxietileno e acetil^[103], os quais foram confirmados experimentalmente utilizando FTIR *in situ*^[104,105] e DEMS^[106,107]. Portanto, uma vez que EG também apresenta grupos C-O e C-C, espera-se que tal molécula apresente diversos intermediários de reação. Tais intermediários podem ser melhor estudados utilizando FTIRRAS *in situ* o que será descrito na próxima seção.

3.4 – Eletrooxidação de etileno glicol utilizando FTIRRAS *in situ*

Na Figura 3.7 são apresentados os dados espectrais de FTIRRAS *in situ* em função do potencial para eletrodo Pt_{pc} e MM Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0}.

Os espectros de FTIRRAS mostram bandas em distintas regiões e as bandas podem assim ser identificadas: uma forte banda na região de 2345cm⁻¹ é atribuída ao CO₂ formado pela total eletrooxidação das espécies adsorvidas, a banda em 2050cm⁻¹ pode ser atribuída ao CO_L adsorvido linearmente. Uma característica interessante das bandas relacionadas à CO_L observadas na Figura 3.7, é o seu caráter bipolar. Isto é um indicativo, de que a molécula de EG sofre adsorção dissociativa no potencial de referência (0,05V). Uma maior produção desta espécie, por conseguinte, uma maior atividade eletrocatalítica do eletrodo MM Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0} comparado à Pt_{pc} pode ser evidenciado analisando a produção de CO_L no potencial de referência após 5 minutos de polarização constante. Como pode ser observado na Figura 3.8, apenas o eletrodo MM Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0} apresenta forte banda relacionada a CO_L, em 2036cm⁻¹. Nenhuma banda foi observada em 1855cm⁻¹, a qual é atribuída a CO_B adsorvido na forma ponte^[108].

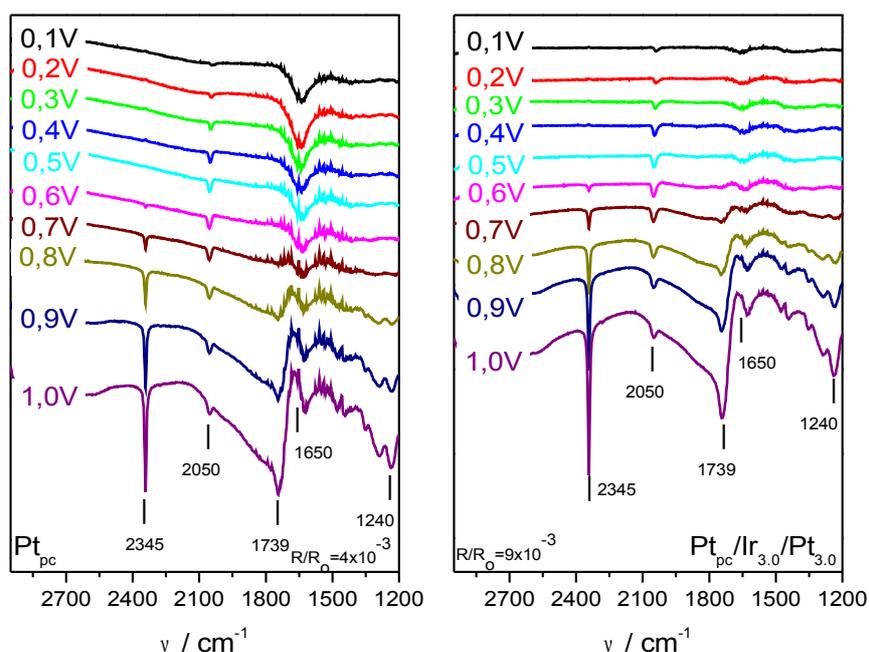


Figura 3.7 - Espectros de infravermelho para a eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etileno glicol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 sobre eletrodos Pt_{pc} e MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$. $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05 \text{ V}$.

Na Figura 3.7, a banda positiva na região de 1650cm^{-1} corresponde a deformação (O-H) das moléculas de água presentes na camada fina, situada entre a janela de infravermelho e o eletrodo de trabalho^[109]. As bandas em 1739 cm^{-1} e 1240cm^{-1} indicam a presença de algum ácido carboxílico^[110]. Trabalhos publicados na literatura^[85,111] atribuem estas últimas bandas à presença de ácido glicólico ou oxálico.

Analisando a região compreendida entre 3000cm^{-1} e 2700cm^{-1} da Figura 3.7, pode ser observado na Figura 3.9 duas pequenas bandas. Tais bandas correspondem aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo CH_2 ^[85,110]. É possível observar na Figura 3.9 o caráter bipolar das bandas compreendidas entre 2990cm^{-1} e 3000cm^{-1} . Tal caráter, se deve ao fato da molécula de etileno glicol já estar sendo adsorvida e desidrogenada no potencial de referência para os eletrodos de Pt_{pc} e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$. Observa-se ainda, que tais bandas são mais evidentes à $0,8\text{V}$, sendo ainda mais nítidas para eletrodos MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$.

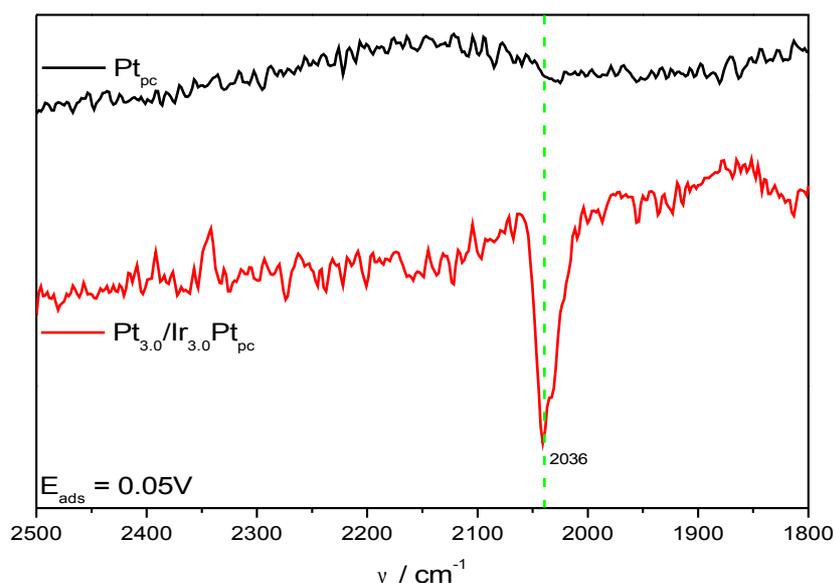


Figura 3.8 - Espectros de infravermelho para a eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etileno glicol + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ sobre eletrodos Pt_{pc} e MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$. $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05 \text{ V}$.

Uma descrição mais detalhada das espécies produzidas durante os saltos anódicos pode ser obtida analisando as espécies CO_L e CO_2 . Na Figura 3.10 é possível observar que a produção de CO_2 sobre eletrodos MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$ é iniciada em $0,6\text{V}$; isto é, 100 mV mais catódica em relação à Pt_{pc} . Sobre os eletrodos MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$ é também observado um incremento de 255% e 140% na produção de CO_L e CO_2 comparados com Pt_{pc} .

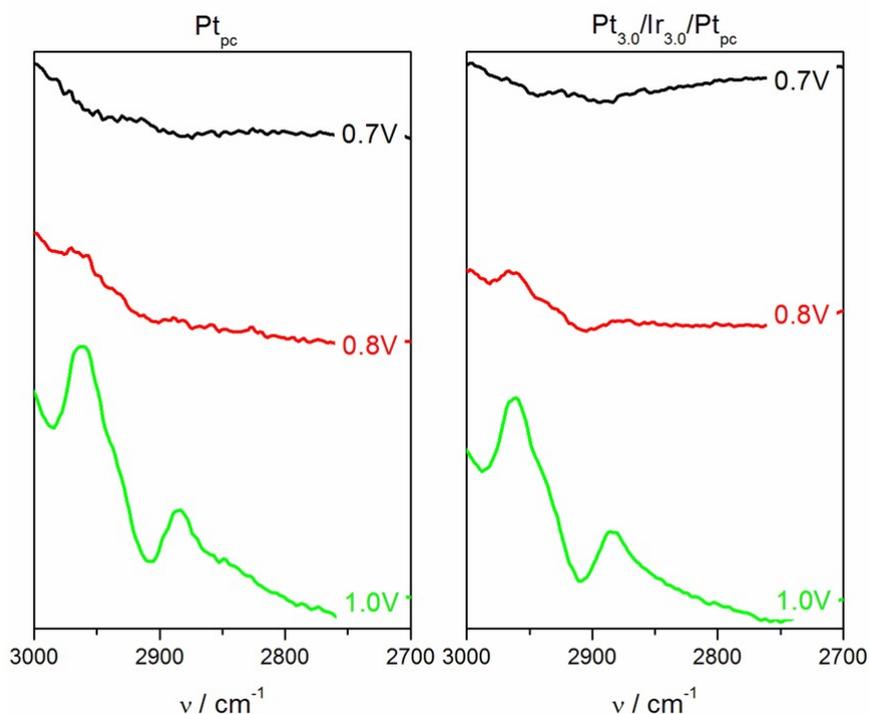


Figura 3.9 - Espectros de infravermelho para a eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etileno glicol + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ sobre eletrodos Pt_{pc} e MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$ a $0,7\text{V}$; $0,8\text{V}$ e $1,0\text{V}$. $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05 \text{ V}$.

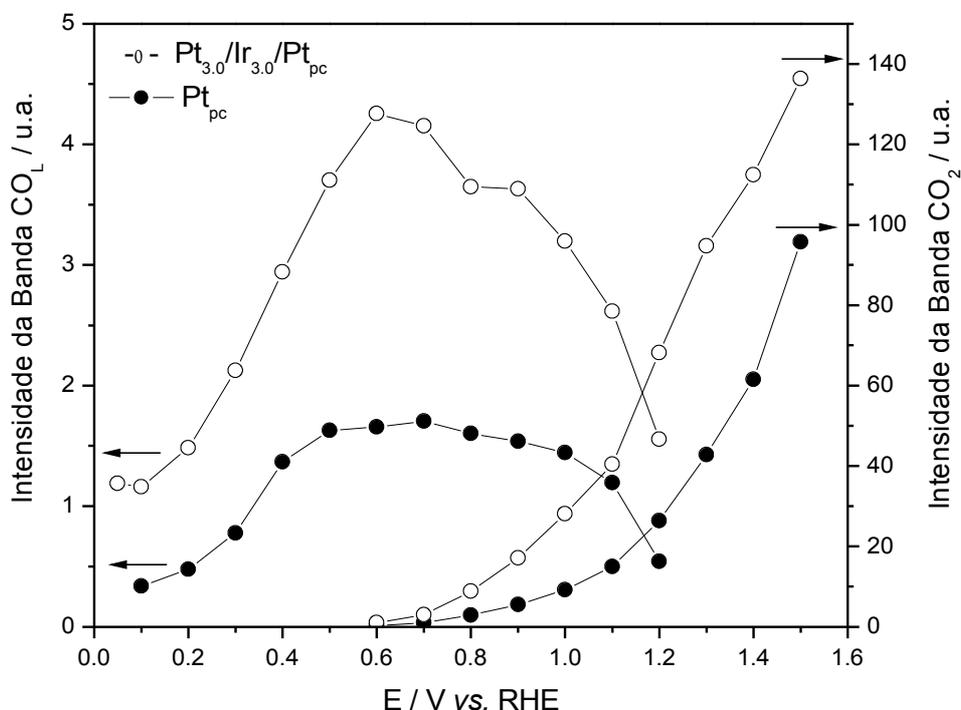


Figura 3.10 - Intensidade integrada das bandas de CO_L e CO_2 durante eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etileno glicol + $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ sobre eletrodos Pt_{pc} e MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$. $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05 \text{ V}$.

Claramente nota-se na Figura 3.10, que o início da produção de CO_2 ocorre quando se observa máxima intensidade da banda referente a produção de CO_L (0,6-0,7V). É possível observar um aumento na banda relacionada a produção de CO_2 , concomitantemente ao decréscimo da banda de CO_L . Tal fato, evidencia que parte do CO_2 formado é provido do intermediário de reação CO_L , e que o restante é obtido através da eletrooxidação dos intermediários de reação providos do etileno glicol.

Para muitas interfaces metal | solução, a diferença de potencial da dupla camada é da ordem de 0,5V e a espessura do plano interno de Helmholtz da ordem de 10Å. Assim, o campo elétrico nesta região é da ordem de $5 \times 10^7 \text{ V cm}^{-1}$. Como as reações de oxi-redução ocorrem sob influência do campo elétrico da dupla camada, este valor consideravelmente alto implica que o mecanismo das reações interfaciais possa ser diferente do mecanismo das reações que ocorrem em solução, destacando-se, assim, a importância do estudo de interfaces eletroquímicas. Mudanças nos modos vibracionais e translacionais das moléculas sobre a influência deste campo elétrico são conhecidas como efeito VSE (*Vibrational Stark Effect*)^[112], o qual pode ser observado através da mudança espectral no centro de frequência da banda. O efeito do campo elétrico aplicado sobre transições moleculares foi observado a primeira vez por Codon em 1932^[113].

A mudança no centro da banda de CO_L com o potencial aplicado como razão do efeito VSE ou do mecanismo de doação-retrodoação ainda é objeto controverso de estudo^[114,115]. Norskov et al.^[115] discutiram o deslocamento espectral para o vermelho (menores número de onda) em função do potencial aplicado para a molécula de CO_L em termos do mecanismo de retro-doação. O potencial aplicado no eletrodo muda a ocupação dos elétrons $2\pi^*$ da molécula de CO_L devido a mudança na posição de ressonância e espessura dos orbitais $2\pi^*$ quando submetidos a altos campos. Isto leva a uma modificação na ligação intramolecular o que acarreta futura mudança de estiramento vibracional do CO_L . Usando cálculos semi-empíricos, Kunimatsu et al.^[116], encontraram boa correlação experimental para inclinações Stark

de aproximadamente $30 \text{ cm}^{-1}\text{V}^{-1}$. Os autores estudaram a adsorção de CO_L sobre cluster de Cu (111), e observaram que a ocupação dos orbitais $2\pi^*$ é muito menor sobre campos inferiores à 10^7 V cm^{-1} .

Bagus et al.^[114], propuseram que a maior contribuição para o deslocamento nos centro de banda do CO_L induzidas por campo elétrico, se deve principalmente ao efeito Stark; representado por uma perturbação energética de primeira ordem. O efeito Stark de primeira ordem foi também proposto por Lambert^[117,118], o qual derivou expressões correlacionando potencial aplicado e momentos de dipolo. O tratamento teórico proposto por Lambert, é baseado na perturbação do campo elétrico pela função de energia potencial; a qual pode ser expressa como uma série de Taylor:

$$U(Q, E) = \sum_{jk} a_{jk} Q^j E^k \quad \text{Eq. 3.3}$$

onde Q e E são as coordenadas normais do campo elétrico respectivamente.

Uma boa correlação para as inclinações Stark é obtida por:

$$\frac{d\bar{\nu}}{dE} = \nu_0 \left(\frac{2a_{20}a_{21} - 3a_{30}a_{11}}{4a_{20}^2} \right) \quad \text{Eq. 3.4}$$

onde ν_0 é a frequência vibracional do oscilador harmônico e a_{jk} são os coeficientes da expansão de Taylor; os quais podem ser divididos como função da energia potencial:

$$U(Q) = a_{00} + a_{20}Q^2 + a_{30}Q^3 + \dots \quad \text{Eq. 3.5}$$

e função do momento dipolo:

$$M(Q) = - (a_{01} + a_{11}Q^2 + a_{21}Q^2 + \dots) \quad \text{Eq. 3.6}$$

A perturbação causada pelo campo elétrico aplicado resulta então numa

mudança na curvatura da função de energia potencial, causando portanto, mudanças na frequência de transições.

Aplicando este modelo para CO_L , Lambert correlacionou o modelo proposto com dados experimentais para a elucidação do coeficiente a . Portanto, a_{20} foi atribuído à frequência fundamental (ν_0), a_{30} obtido do potencial Morse em fase gasosa, a_{11} sessão de camada fina obtida utilizando FTIR *in situ* e CO_L adsorvido e a_{21} obtido do primeiro overtone observado.

Por outro lado, o fato da dependência entre centro de banda e potencial aplicado mudar com a natureza metálica da superfície ($\frac{d\bar{\nu}}{dE}$ de aproximadamente $30\text{cm}^{-1}\text{V}^{-1}$ e $48\text{cm}^{-1}\text{V}^{-1}$ para eletrodos de Pt e Pd respectivamente); tem sido utilizada como suporte nas afirmações acerca do mecanismo doação-retrodoação como causador do deslocamento do centro de banda. Pacchioni et al. ^[119] observaram inclinações Stark de aproximadamente $45\text{cm}^{-1}\text{V}^{-1}$ para CO_L adsorvido sobre cluster de Pd, valor congruente aquele observado experimentalmente.

Um fator importante a ser observado, é a dependência do recobrimento superficial de CO_L com as inclinações Stark em meios eletroquímicos e de UHV^[70]. Em menores graus de recobrimento as inclinações Stark aumentam significativamente. Esta evidencia foi elucidada por Lambert e definida como blindagem de campo estático, causada pela condução de elétrons.

Além do efeito Stark de primeira ordem discutido acima, Nart et al. ^[120] observaram pela primeira vez na literatura o efeito Stark de segunda ordem estudando a adsorção de íons sulfato sobre Pt_{pc} . Os autores propõem que tal efeito se deve principalmente à interações laterais do grupo SO_4^{2-} e a restrições de vibrações deste grupo decorrente dos potenciais aplicados.

A dependência da frequência espectral para a banda de CO_L provida da eletrooxidação de EG para Pt_{pc} e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Pt}_{3,0}/\text{Ir}_{3,0}$ é observada na Figura 3.11.

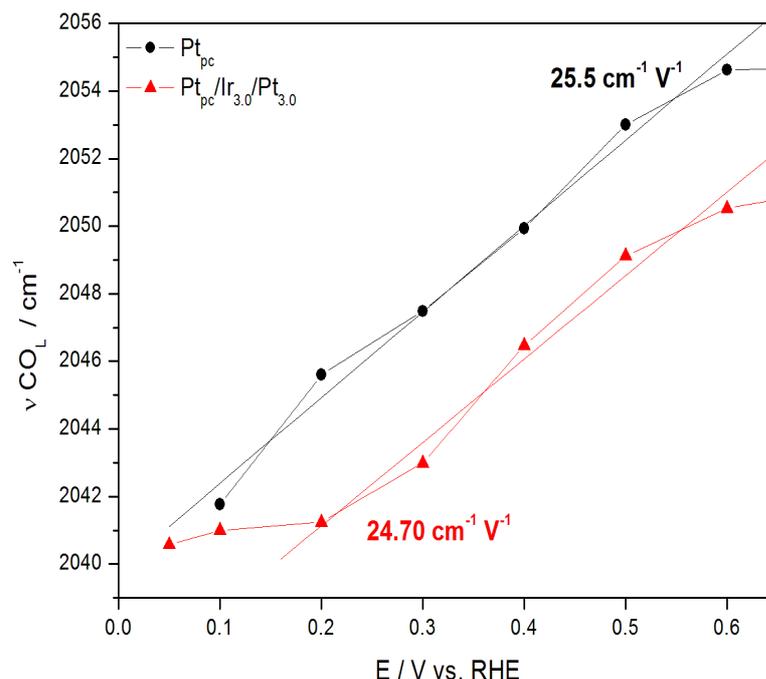


Figura 3.11 – Dependência do centro de banda CO_L com o potencial aplicado sobre Pt_{pc} e MM Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0}. Eletrooxidação de 0,5 mol L⁻¹ etileno glicol + 0,1 mol L⁻¹ HClO₄. E_{ads} = 0,05 V. Resolução: 4,0 cm⁻¹. T=23°C. Referência: 0,05 V.

A medida que o potencial é deslocado para valores mais anódico, o centro da banda de CO_L é deslocado para maiores valores de número de onda para ambos Pt_{pc} e MM Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0}. Inclinações Stark tuning ($\frac{d\bar{\nu}}{dE}$) de aproximadamente 25 cm⁻¹V⁻¹ podem ser observadas para eletrodos Pt_{pc} e MM Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0}.

Foi mostrado que eletrodos de Pt_{pc} e MM Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0} apresentam a mesma área eletroativa (ver Figura 3.3). Contudo, não necessariamente estes apresentam o mesmo recobrimento superficial de CO_L. Foi mostrado na Figura 3.10 que a conversão de CO_L para CO₂ é superior para os eletrodos MM Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0}. Portanto, embora apresentem a mesma inclinação Stark (25 cm⁻¹V⁻¹), é possível observar a queda para o vermelho^[121] para o eletrodo MM Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0}. Um deslocamento para menores números de onda pode ser indicativo de decréscimo na energia de ligação M-CO_L^[121] (logo maior conversão à CO₂), o que é evidência de maior retro-doação^[121] MM-CO_L comparado à Pt_{pc}-CO_L.

Tal análise torna possível concluir que com a eletrodeposição de uma camada

intermediária (o que acarreta uma mudança estrutural), é possível modular propriedades tão finas quanto as eletrônicas e inferir no incremento da atividade eletrocatalítica dos eletrodos MM comparados com Pt_{pc}. Isto foi possível analisando o efeito Stark tuning.

3.4.1 – Possíveis espécies adsorvidas detectadas por FTIRRAS *in situ*

Analisando o espectro FTIRRAS *in situ* para a eletrooxidação de etileno glicol sobre eletrodos Pt_{pc} e MM Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0} a presença das bandas em 1739cm⁻¹ e 1240cm⁻¹, as quais indicam a presença de algum ácido carboxílico^[110] (ver Figura 3.7). Trabalhos publicados na literatura^[85,122] atribuem estas últimas bandas à presença de ácido glicólico ou oxálico. Na Figura 3.9, foram observadas bandas referentes à desidrogenação do etileno glicol com a presença de bandas com estiramentos C-H. Chen et al.^[123] estudaram os intermediários de reação da eletrooxidação de etileno glicol sobre Ni_{ML}/Pt_{ML}/Pt(111) utilizando DFT e HRLEES (*high resolution electron energy loss spectroscopy*) e observaram que a adsorção através de um átomo de oxigênio e consequente desidrogenação, levando à espécie -HCH₂CH₂OH é a mais estável, como mostra a Figura 3.12 proposta na literatura^[123].

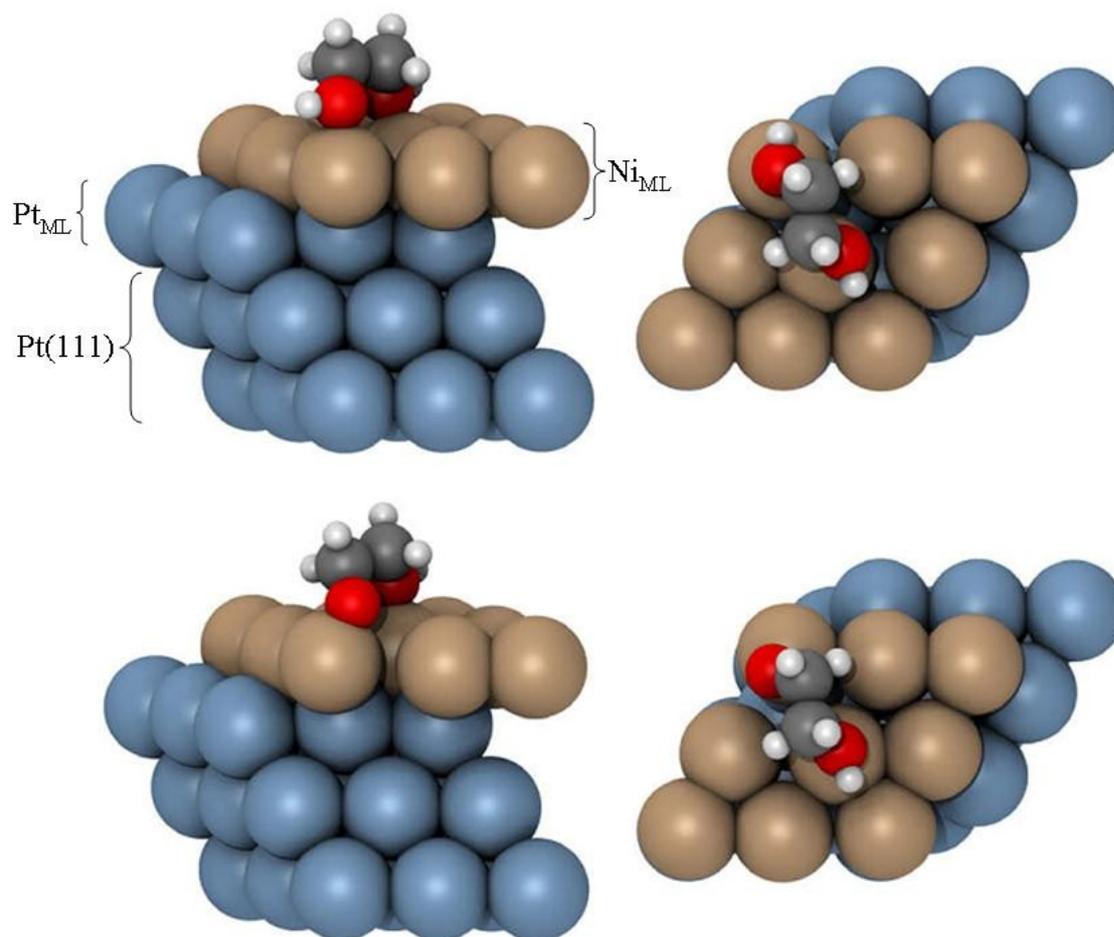


Figura 3.12 – Vista superior e lateral da adsorção mais estável de etileno glicol sobre superfície de Ni_{ML}/Pt_{ML}/Pt(111)^[123].

Esse adsorbato tem, provavelmente, uma rotação livre na ligação C-C que dá ao grupo CH₂ uma posição favorável para exibir os estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H. Ao contrário, nos adsorbatos contendo somente um carbono, como por exemplo, Pt-CH₂OH ou Pt-CH₂, o modo vibracional assimétrico é inativo ao feixe de infravermelho e por isso seria inativo.

Neste sentido, de acordo com os princípios da regra de seleção superficial e os modos ativos no infravermelho, o adsorbato da Figura 3.12 é proposto para a dissociação parcial da molécula de etileno glicol.

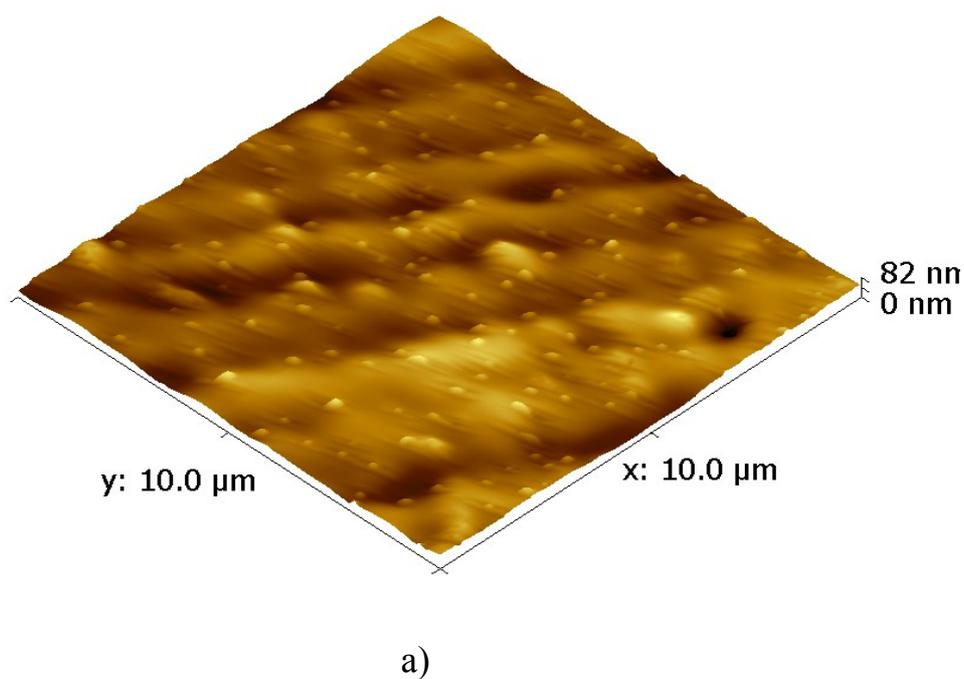
CAPÍTULO IV

A ELETROOXIDAÇÃO DE ETANOL SOBRE ELETRODOS MULTICAMADAS METÁLICAS $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$

4 – Eletrocatalise do etanol sobre eletrodos multicamadas metálicas Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y

4.1 – Caracterização dos eletrodos Pt_{pc} e MM Pt_{pc}/Ir_{1.3}/Pt_{1.3} utilizando AFM

A técnica de microscopia de força atômica é útil na identificação topográfica de substratos planos, bem como o cálculo da rugosidade média quadrática (RMS). Na Figura 4.1 são apresentadas as imagens de AFM para eletrodos de Pt_{pc} e MM Pt_{pc}/Ir_{1.3}/Pt_{1.3}.



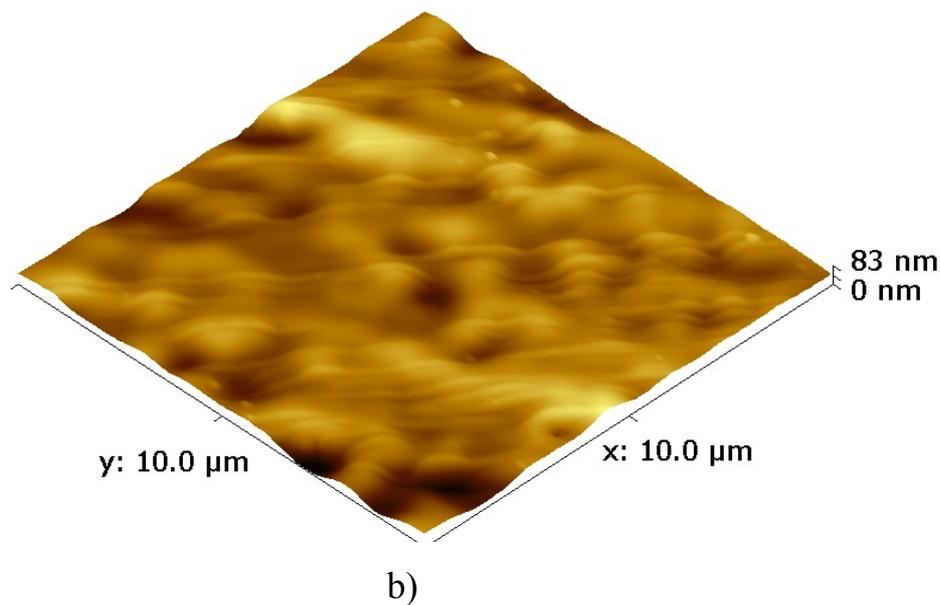


Figura 4.1 – Imagens de AFM 3D dos eletrodos: a) Pt_{pc} e b) $Pt_{pc}/Ir_{1.3}/Pt_{1.3}$.

Analisando a Figura 4.1, pode-se concluir que a a espessura do depósito é realmente da ordem de poucas monocamadas a partir da variação observada no eixo Z, e que, além disso, não foi observada variações importantes na rugosidade média.

Definida como a raiz quadrada média dos quadrados dos desvios de altura em relação à altura média da imagem, os valores de RMS refletem a regularidade dos eletrodepósitos. Os dados obtidos não mostram diferenças significativas nos valores de rugosidade como pode ser observado na Tabela 4.1. É importante salientar que cada imagem e, portanto uma medida de RMS é representativa de cada superfície, e foram obtidos três diferentes imagens sobre os eletrodos em pontos distintos da superfície.

Tabela 4.1 – Valores médios de rugosidade para os eletrodos de Pt, Pt_{pc}/Ir_{1.3}/Pt_{1.3} obtidos por meio de AFM.

Medida	RMS - Pt _{pc} / nm	RMS – Pt _{pc} /Ir _{1.3} /Pt _{1.3} / nm
1	9,94	8,90
2	8,78	10,32
3	9,18	9,49
Média	9,30 ± 0,60	9,57 ± 0,70

Os valores de rugosidade obtidos para o eletrodo de Pt_{pc} e para as multicamadas metálicas apresentaram valores próximos, assim como aqueles de área eletroativa (obtidos por voltametria cíclica) para ambos os sistemas. Desta forma, pode-se inferir em depósitos ordenados uma vez que ambos os valores de área eletroativa como os valores de rugosidade não sofreram variações significativas, quando comparamos eletrodos de Pt_{pc} e MM Pt_{pc}/Ir_{1.3}/Pt_{1.3}.

Analisando a Figura 4.2, é possível observar os instantes iniciais de eletrodeposição, os quais ocorrem nas irregularidades (steps, kinks), como observado no inset de 500x500 nm.

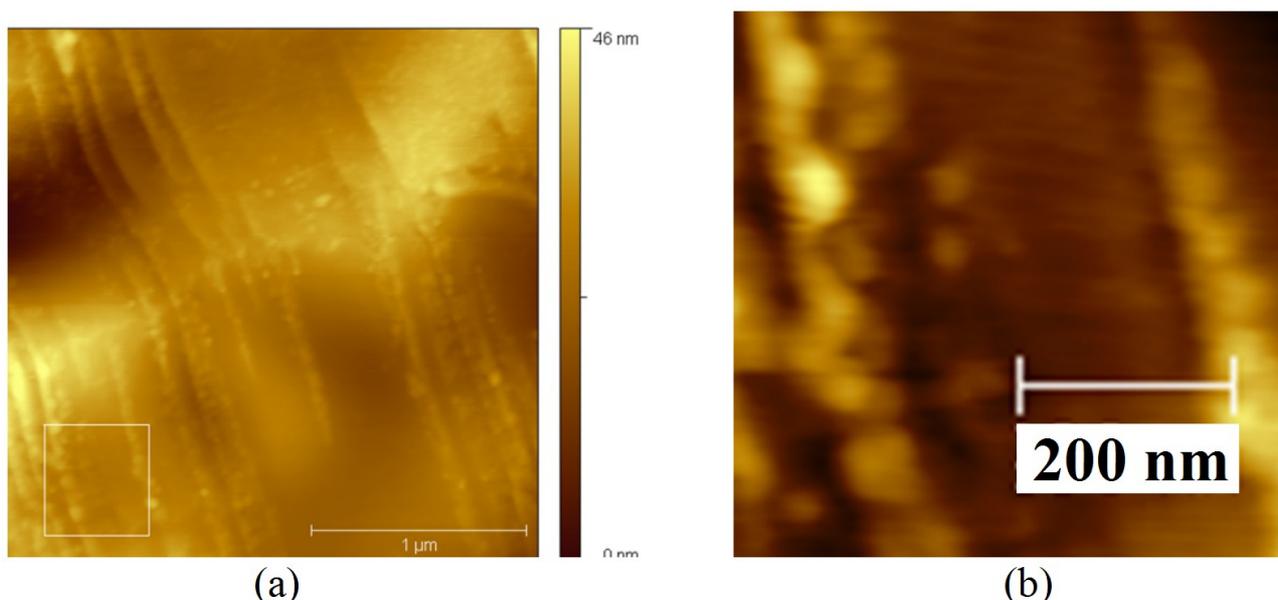


Figura 4.2 - Micrografia de AFM do eletrodo MM Pt_{pc}/Ir_{1.3}. a) 2,5x2,5μm e b) inset de 500x500 nm da região (a).

Analisando as Figuras 4.1, 4.2 e a partir dos valores de rugosidade RMS para Pt_{pc} e MM $Pt_{pc}/Ir_{1.3}/Pt_{1.3}$ é possível concluir que ocorreu a formação de monocamadas ordenadas Ir e Pt sobre o substrato metálico de Pt_{pc} , uma vez que ambos valores de RMS e área eletroativa apresentam valores semelhantes.

4.2 - Estudo eletroquímico de eletrodos multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$ sobre a atividade eletrocatalítica na oxidação de etanol

No sentido de se obter um estudo detalhado sobre diferentes composições e estruturas das MM, eletrodos com as seguintes composições foram preparados: $Pt_{pc}/Ir_{1.3}/Pt_{1.3}$, $Pt_{pc}/Ir_{1.3}/Pt_{10}$, $Pt_{pc}/Ir_{10}/Pt_{1.3}$ e $Pt_{pc}/Ir_{10}/Pt_{10}$. Como já descrito, estes eletrodos foram estudados e caracterizados no capítulo anterior (Figura 3.3).

O perfil eletrocatalítico da oxidação eletroquímica do etanol é mostrado na Figura 4.3.

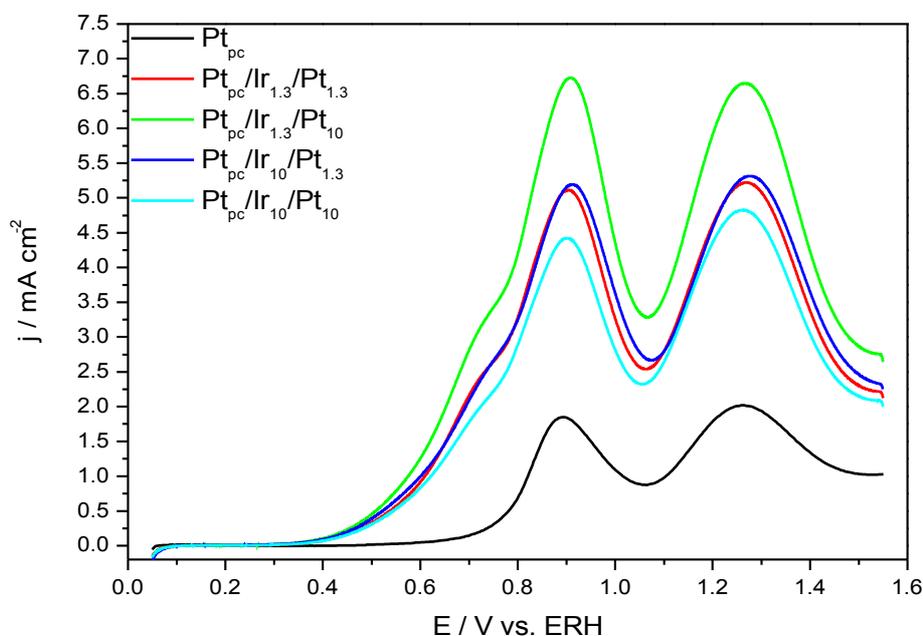


Figura 4.3 – Perfil voltamétrico para eletrooxidação de 0,5 mol L⁻¹ etanol + 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ sobre eletrodos de Pt_{pc} e MM $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$.

A oxidação eletroquímica do etanol sobre a Pt_{pc} é caracterizada pela presença de dois picos, 0,9 e 1,23 V, e o primeiro pico apresentado no voltamograma aparece no potencial onde são formadas as espécies OH sobre a superfície da Pt_{pc} .

A formação das espécies OH tem um importante papel na oxidação do etanol, bem como a formação de CO adsorvido sobre Pt_{pc} . Segundo a literatura^[83], os picos voltamétricos obtidos na região da formação do óxido de Pt são provenientes da formação de CO_2 e ácido acético.

Os principais produtos da oxidação eletroquímica do etanol são: CO adsorvido, CH_3COH adsorvido, CH_3COOH e CO_2 , que foram estudados usando FTIR *in situ*, por espectroscopia na região do infravermelho (reflectância) e por técnicas cromatográficas^[104].

Analisando a Figura 4.3, é possível observar um incremento de 375% na densidade de corrente de pico para a eletrooxidação de etanol sobre eletrodos $Pt_{pc}/Ir_{1.3}/Pt_{10}$ comparados com Pt_{pc} . Além disso, mais importante do que o aumento nas densidades de corrente de pico, é o deslocamento do início do processo de eletrooxidação para potenciais mais negativos, acarretando assim uma maior viabilidade de aplicação tecnológica e econômica. Independente da composição superficial dos eletrodos MM, todos apresentaram inícios de processos deslocados para potenciais mais negativos em relação a Pt_{pc} em aproximadamente 200 mV, como pode ser observado na Figura 4.4.

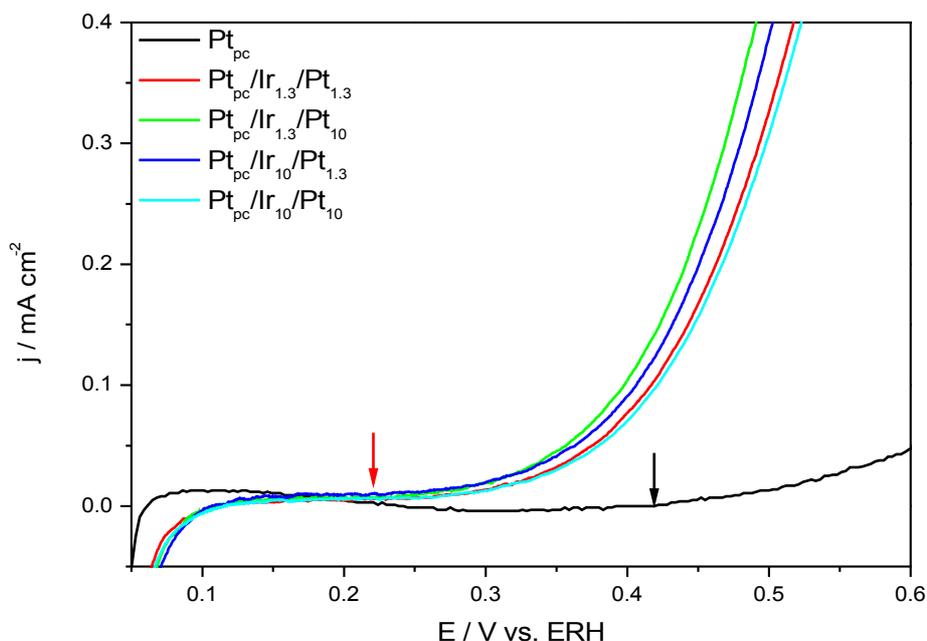


Figura 4.4 - Perfil voltamétrico para o início do processo da eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 sobre eletrodos de Pt_{pc} e MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_x/\text{Pt}_y$. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$.

Outra maneira comum de se analisar curvas voltamétricas relacionadas a eletrooxidação de moléculas orgânicas, é através da normalização do eixo relacionado a densidade de corrente. Desta forma, a determinação do início do processo não é mascarada por um eventual efeito de área. As curvas para eletrooxidação de etanol sobre eletrodos de Pt_{pc} e MM podem ser observadas na Figura 4.5.

Normalizando as curvas voltamétricas baseadas na densidade de corrente de pico para o eletrodos Pt_{pc} no pico situado em $0,9\text{V}$, é possível observar mudanças mecanísticas significativas no início do processo de eletrooxidação, outro processo acoplado em $0,6\text{-}0,8\text{V}$ (assinalado em vermelho).

Camara et al. ^[124], observaram diferenças nas intensidades dos picos de densidade de corrente em $0,9\text{V}$ e $1,25\text{V}$ para a eletrooxidação de etanol sobre Pt_{pc} variando-se a concentração de ácido sulfúrico. Segundo os autores, o aumento na concentração de ácido sulfúrico leva a adsorção de sulfato em altos sobrepotenciais. Tal fato inibe a adsorção de fragmentos orgânicos, acarretando um decréscimo na

corrente anódica. No presente sistema a concentração de ácido permaneceu constante, porém, esta variação no quociente dos picos 0,9V/1,25V pode ser uma evidência de uma seletividade para a adsorção de contra-íons e/ou água inerente aos eletrodos MM comparados à Pt_{pc} .

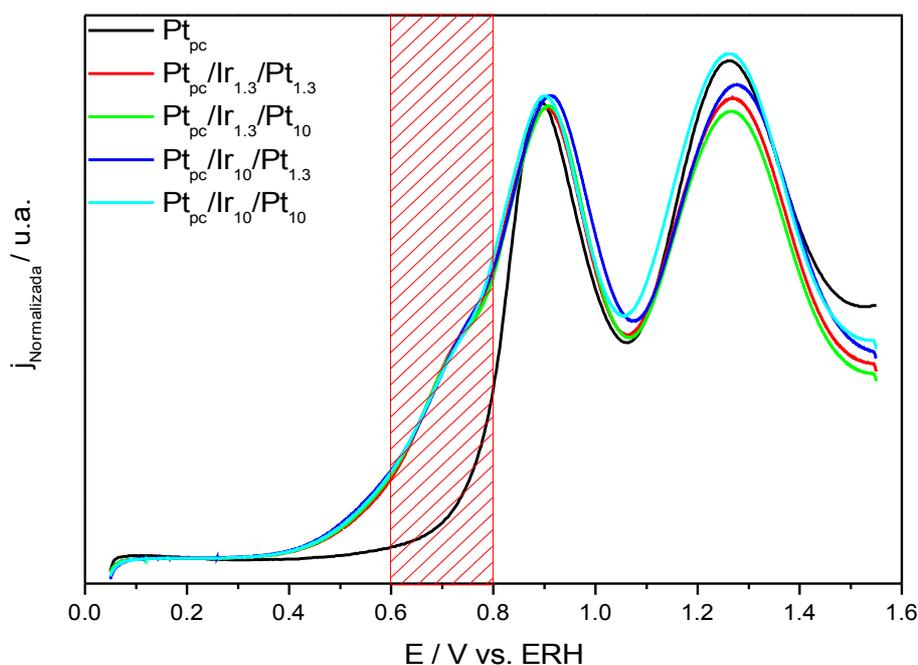


Figura 4.5 - Perfil voltamétrico normalizado da eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 sobre eletrodos de Pt_{pc} e MM $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$.

A mudança no perfil voltamétrico compreendida entre 0,6-0,8V será discutida nos próximos capítulos.

4.3 - Estudo espectroscópico da eletrooxidação de etanol utilizando FTIRRAS *in situ* sobre eletrodos multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$

A técnica espectroscópica de FTIRRAS *in situ*, é fundamental para o estudo inicial dos produtos de eletrooxidação parcial de etanol nos eletrodos de $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$.

Os espectros de infravermelho *in situ* foram coletados após a aplicação de sucessivos saltos de potencial. Como a atividade eletrocatalítica dos eletrodos MM foi comparada à Pt_{pc}, uma análise espectroscópica do eletrodos de Pt_{pc} será realizada, e os resultados serão correlacionados com aqueles obtidos para as MM.

As bandas dos espectros de FTIRRAS *in situ* a serem analisadas e discutidas para a eletrooxidação de etanol serão aquelas que envolvem os principais intermediários e produtos de reação, apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Atribuição de bandas para os intermediários e produtos de reação de eletrooxidação de etanol^[105,82].

ν / cm^{-1}	Espécie
3570	H ₂ O (estiramento simétrico O-H)
2980	CH ₃ (desidrogenação do etanol)
2900	CH ₂ (desidrogenação do etanol)
2340	CO ₂ (estiramento assimétrico)
2050	CO _L (estiramento C—O)
1710	C=O (estiramento do grupo carbonila)
1395	Ácido Acético (Monômero O-H)
1357	Acetaldeído (Bend simétrico grupo CH ₃)
1280	Ácido acético (grupo —COOH)
1100	Perclorato (estiramento Cl-O)
933	Acetaldeído (estiramento assimétrico do grupo C-C-O)

Para uma melhor análise da taxa de acetaldeído formado, uma janela prismática de ZnSe seria necessária, pois janelas de CaF₂ são transparentes na região de IR até 1000 cm⁻¹; e os estiramentos para acetaldeído (C-C-O) podem ser observados apenas em 933 cm⁻¹. A banda referentes à acetaldeído em 1357 cm⁻¹ apresenta intensidade muito baixa e erros significantes relativos à sua integração podem ocorrer. A banda

situada em 1395 cm^{-1} é referente à deformação O-H na formação do monômero de ácido acético e esta muito próxima a banda fraca de acetaldeído em 1403 cm^{-1} relativa à adsorção e íons acetato devido seu estiramento simétrico C-O. Geralmente para bandas muito fracas e próximas como as descritas anteriormente, uma sobreposição (overtone) de bandas pode ser observado e erros provenientes de suas integrações podem acontecer. Neste sentido, maior atenção será dada aos seguintes produtos de reação: CO_2 , CO_L e ácido acético.

Os espectros de FTIRRAS *in situ* para a eletrooxidação de $0,5\text{ mol L}^{-1}$ etanol em $0,1\text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 usando eletrodos de Pt_{pc} , durante vários saltos anódicos de potencial podem ser vistos na Figura 4.6.

A intensidade da banda de ClO_4^- (1100 cm^{-1}) aumenta com o potencial devido à entrada dessas espécies na camada fina entre o eletrodo de trabalho e janela prismática de CaF_2 , a fim de compensar a polarização durante o processo de saltos potenciostáticos no sentido anódico.

Além das bandas relativas aos principais produtos de reação (CO_2 , acetaldeído e ácido acético), a presença de bandas relativas a espécies CH_x mostram que a molécula de etanol é consumida ao longo da varredura de potenciais, com o aparecimento de duas bandas C-H que estão em 2980 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} . Tais bandas correspondem respectivamente às espécies CH_3 e CH_2 .

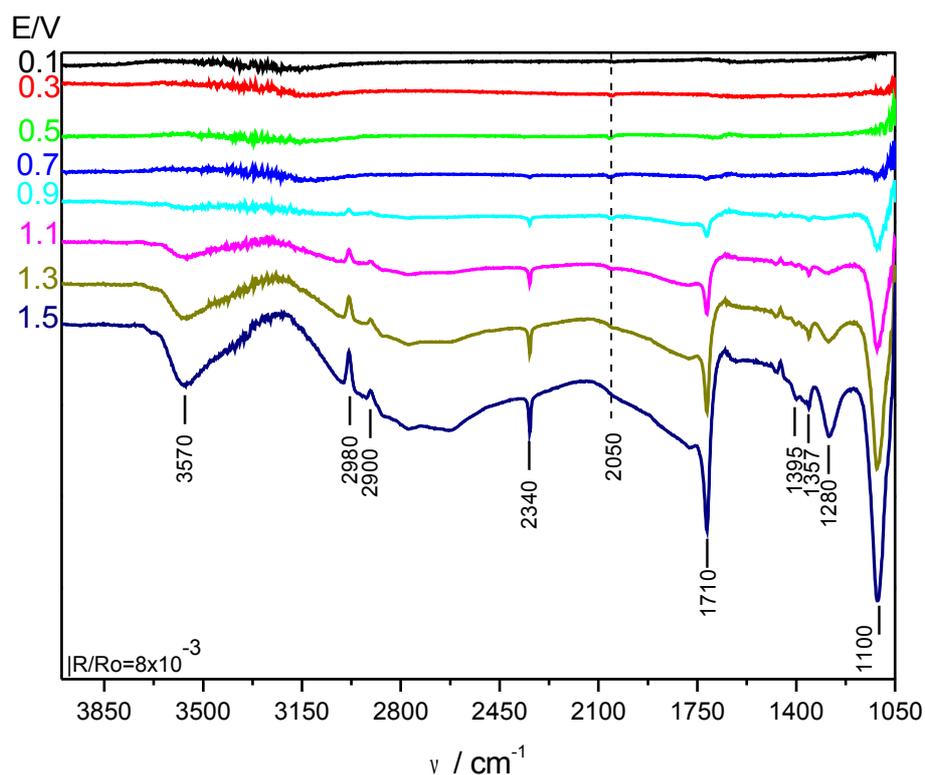


Figura 4.6 - Espectros de infravermelho para a oxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 sobre eletrodos Pt_{pc} . $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05 \text{ V}$.

Ainda analisando a Figura 4.6, pode-se perceber que os espectros de infravermelho apresentam outras bandas em diferentes regiões e podem assim ser identificadas com o auxílio da Tabela 4.2: a banda forte na região de 2340 cm^{-1} é atribuída ao CO_2 formado pela oxidação total das espécies adsorvidas; a banda em 2050 cm^{-1} indica a formação de CO_{ads} na forma linear. Um fato a acrescentar é o caráter bipolar da banda de CO_L , o qual indica que a molécula de etanol sofre adsorção dissociativa no potencial de referência ($0,05 \text{ V}$). Finalmente, as bandas em 1710 cm^{-1} e 1280 cm^{-1} indicam a presença de ácido carboxílico^[105].

Analisando a banda referente ao grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) em 1710 cm^{-1} (Figura 4.6); é possível observar sua presença em potenciais relativamente altos ($0,7 \text{ V}$) a qual poderia estar relacionada com a formação de acetaldeído em $0,8 \text{ V}$

(1357cm^{-1}). As bandas relativas à formação de ácido acético podem ser observadas apenas em torno de $0,9\text{ V}$, como mostrado na Figura 4.7.

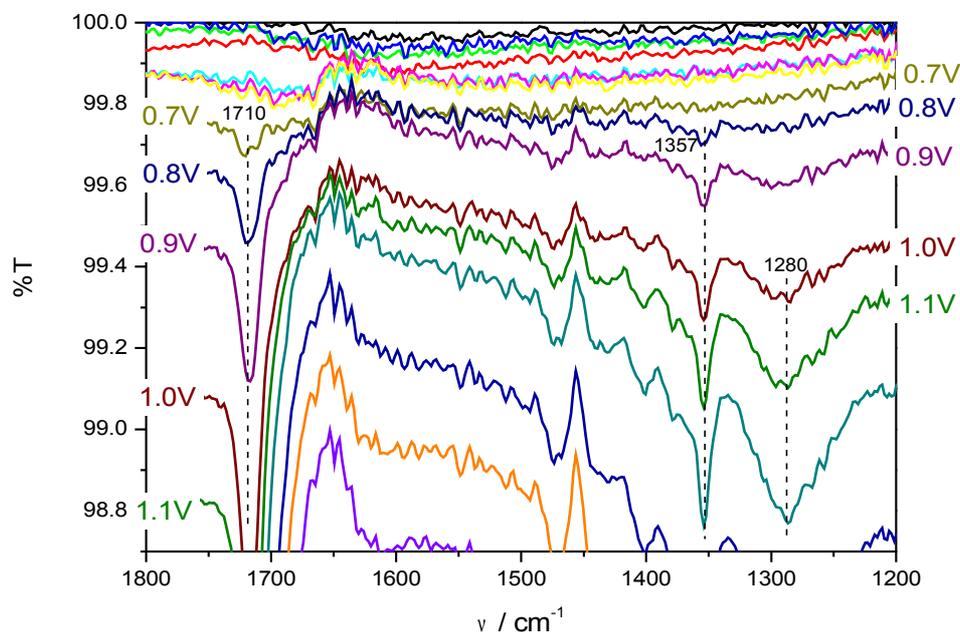


Figura 4.7 - Espectros de infravermelho para a oxidação de $0,5\text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1\text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 sobre eletrodos Pt_{pc} . $E_{\text{ads}} = 0,05\text{ V}$. Resolução: $4,0\text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05\text{ V}$.

Estes resultados estão de acordo com o fato do ácido acético provir a partir da oxidação de acetaldeído.

Já foi demonstrado anteriormente que as propriedades estruturais afetam diretamente as propriedades eletrônicas, e, por conseguinte, a atividade eletrocatalítica. Portanto, os espectros FTIRRAS *in situ* para as quatro composições de eletrodos MM comparados com Pt_{pc} são mostrados na Figura 4.8.

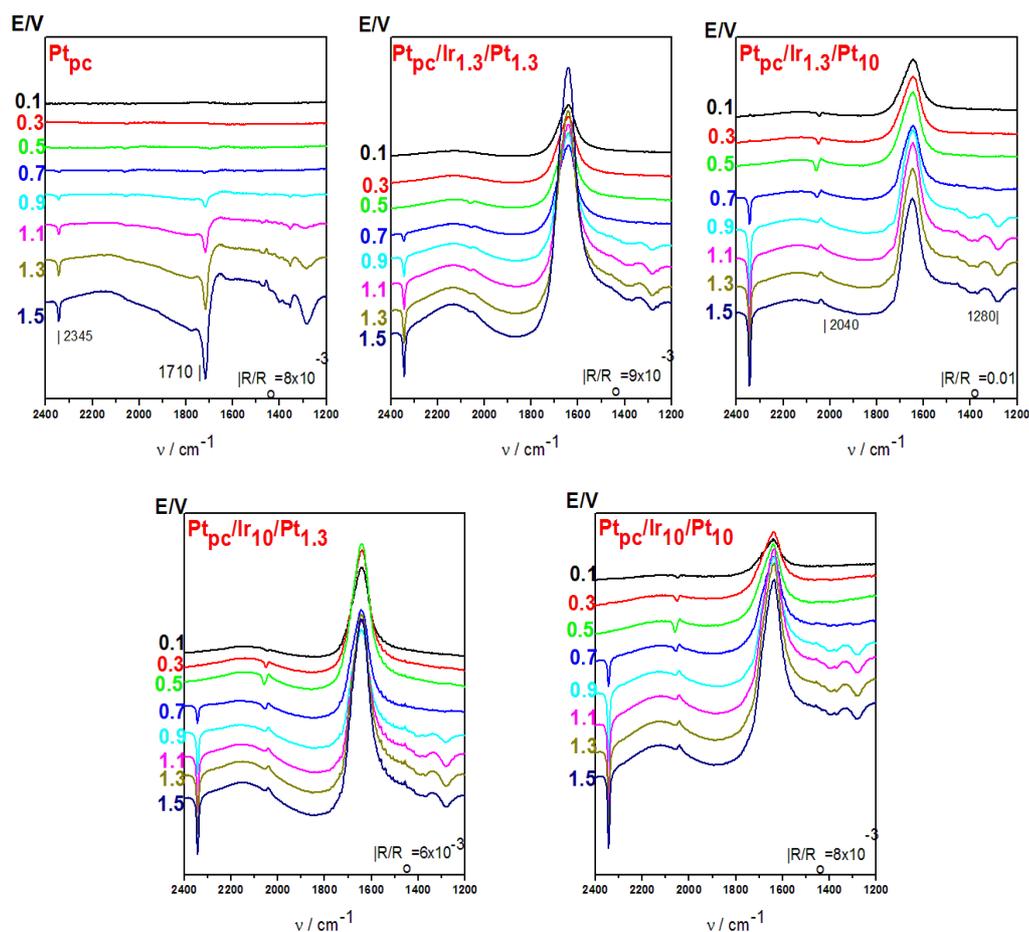


Figura 4.8 - Espectros de infravermelho para a oxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 sobre eletrodos Pt_{pc} e MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_x/\text{Pt}_y$. $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05 \text{ V}$.

Analisando a Figura 4.8, a primeira grande diferença nos espectros FTIRRAS *in situ* para eletrodos MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_x/\text{Pt}_y$ comparados com aqueles obtidos para eletrodos Pt_{pc} é a visualização de bandas positivas relacionados com o consumo de água $1650\text{-}1610 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento O-H). Além disso, as bandas atribuídas ao CO_2 (2340 cm^{-1}), CO_L (2050 cm^{-1}) e ácido acético (1280 cm^{-1}) podem ser observados. Outra característica marcante dos espectros FTIRRAS *in situ* para eletrodos MM comparados com Pt_{pc} é a notória banda bipolar de CO_L (2050cm^{-1}) nos eletrodos MM, o que é evidência do seu maior poder eletrocatalítico na eletrooxidação de etanol e formação de CO_L ainda em $0,05\text{V}$.

Como o comportamento da banda de água mostrada na Figura 4.8 é semelhante para todos os eletrodos MM, uma análise mais sistemática será realizada apenas para o eletrodo MM Pt_{pc}/Ir₁₀/Pt₁₀, o qual é apresentado na próxima seção.

4.3.1 - Estudo do comportamento da interface Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y | H₂O

4.3.1.1 – Revisão bibliográfica

Entender a composição e estrutura da dupla camada elétrica em interfaces sólido | líquido constitui um dos maiores objetivos da eletroquímica, em particular a estrutura e mecanismos exibidos por esta molécula.

Uma vez que os campos elétricos aplicados em interfaces é da ordem de 10⁷ V cm⁻¹, acredita-se que as moléculas de água se orientem com os átomos de H ou O alinhados perpendiculares ao eletrodo quando o potencial é variado de valores catódico para anódicos respectivamente. Estes modelos explicam a capacitância diferencial e outras propriedades macroscópicas.

Simulações computacionais utilizando dinâmica molecular^[125] sugerem que as moléculas de água se alinham em várias camadas na superfície metálica e que a primeira camada imediatamente exposta à superfície é mais dependente do potencial aplicado. Estes modelos também propõem a formação de uma estrutura de água do tipo gelo para eletrodos não polarizados e positivamente polarizados^[125].

Toney et al.^[126] estudaram a estrutura da interface Ag(111) | H₂O experimentalmente utilizando difração de raio-X *in situ*. Os autores observaram que o espaçamento entre a superfície eletródica e a primeira camada de água é função do potencial aplicado, o que foi atribuído a orientação das moléculas de água. Além disso, os autores determinaram que, diferentes de outros modelos propostos, a densidade de água da primeira camada oposta à superfície metálica é diferente

daquela encontrada no bulk. Isto está relacionado com a quebra das ligações de hidrogênio.

Christensen e Hamnett^[127] estudaram a redução de oxigênio sobre Au utilizando combinadamente STM e FTIRRAS *in situ*. Os autores observaram que independente da condição de annealing da superfície metálica de Au, a composição superficial de água difere daquela no bulk da solução. Contudo, a natureza hidrofóbica ou hidrofílica do Au ainda hoje é questionável. Recentemente, Hrbek et al.^[128] estudaram a interface Au | H₂O utilizando conjuntamente STM, FTIRRAS *in situ* e DFT. Os autores concluíram do conjunto de dados que, de fato, a superfície metálica de Au é hidrofóbica. Além disso, a população mais estável de água é obtida para 2ML e que o centro de banda detectado utilizando FTIRRAS *in situ* é função do recobrimento superficial.

Du et al.^[129] estudaram a interface quartz / H₂O utilizando espectroscopia SFG. Os autores observaram que o espectro da água varia significativamente com o potencial aplicado. Devido processos difusionais na camada fina obtida nas medidas de FTIRAS *in situ* estarem limitados à restrita espessura desta (~ 2-5µm), os autores^[129] também atribuem variações no espectro da água devido às mudanças significativas de pH local.

Ainda hoje, um completo entendimento a nível molecular da estrutura Metal | H₂O não foi obtido. Neste sentido, o estudo desta interface para novos materiais, tais como eletrodos MM utilizando FTIRRAS *in situ* é bastante relevante e pode nos fornecer informações mecanísticas acerca das propriedades eletrocatalítica destes.

4.3.1.2 - Estudo do comportamento da interface $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$ | H_2O utilizando FTIRRAS *in situ*

Existe uma dificuldade em se interpretar espectros vibracionais em sistemas eletroquímicos devido a existência da presença de água bulk não compensada na camada fina. Estas moléculas de água entre a janela prismática e o eletrodo podem mascarar as bandas aparecendo na mesma região de frequência de interesse.

A Figura 4.9 exibe todo o espectro FTIRRAS *in situ* referente a eletrooxidação de etanol em meio de ácido perclórico em 1,5V para todas as composições dos eletrodos MM.

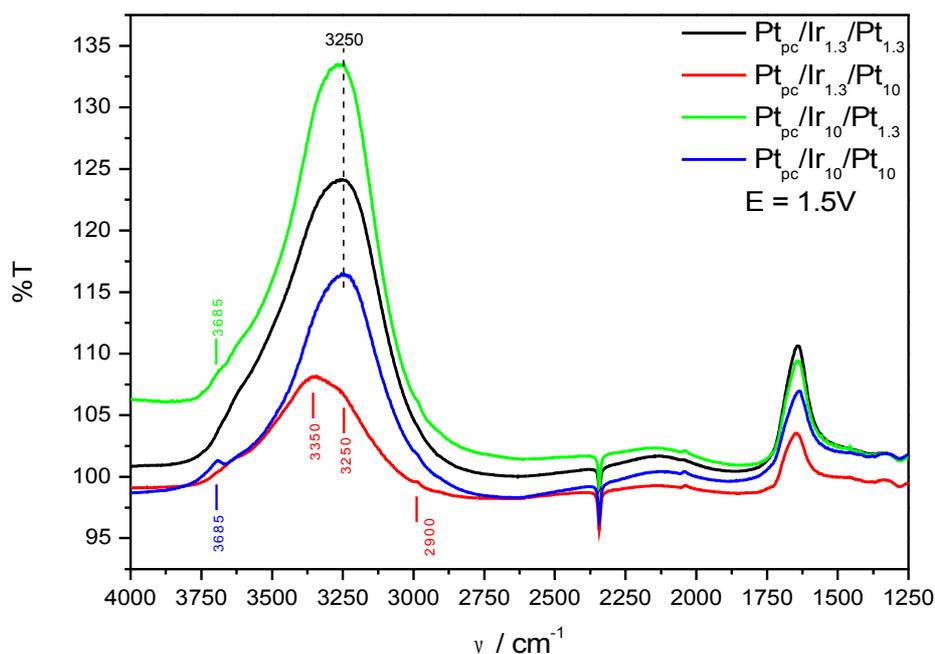


Figura 4.9 - Espectros de infravermelho para a oxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $HClO_4$ sobre eletrodos $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$ à 1,5V. $E_{ads} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ C$. Referência: $0,05 \text{ V}$.

Analisando a Figura 4.9, é possível observar que as duas bandas características de água são dependentes da estrutura do eletrodo em estudo: o estiramento ν O-H e tesoura δ H-O-H compreendidos entre $3600-3000 \text{ cm}^{-1}$ e $1650-1610 \text{ cm}^{-1}$

respectivamente^[109]. Embora a molécula de água isolada apresente dois modos ν O-H (simétrico e assimétrico), a distinção entre eles em experimentos espectro-eletróquímicos não é possível devido o acoplamento intramolecular decorrente das ligações de hidrogênio^[130]. O ombro observado em menores números de onda (3250cm^{-1}) para a banda ν O-H sobre o eletrodo $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{1.3}/\text{Pt}_{10}$ poderia ser relacionado a ressonância de Fermi entre o estiramento ν O-H e overtone com a banda δ H-O-H.

A título de comparação entre a fase bulk e a interface eletrificada, o espectro de transmissão referente à $0,5\text{ mol L}^{-1}\text{ HClO}_4$ é mostrado na Figura 4.10^[130].

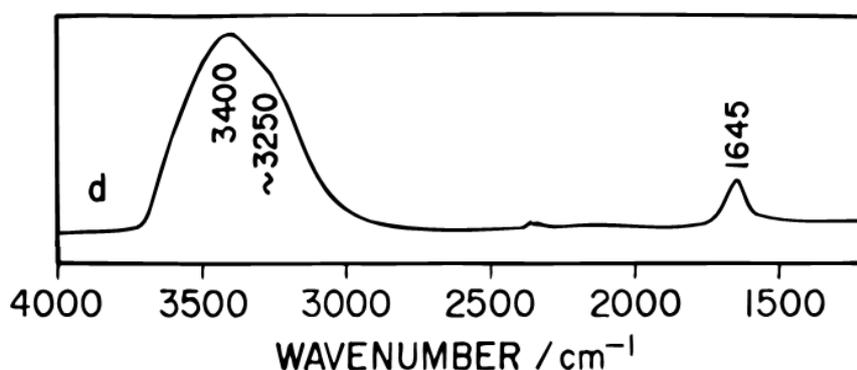


Figura 4.10 - Espectros transmitância de infravermelho para $0,5\text{ mol L}^{-1}\text{ HClO}_4$. Adaptação da Figura 5d, referência Osawa et al.^[130].

Na Figura 4.10, os modos vibracionais ν O-H e δ H-O-H podem ser observados em 3400cm^{-1} e 1645cm^{-1} respectivamente. Iwasita et al.^[109] também observaram bandas ν O-H situadas em 3400cm^{-1} para o sistema eletroquímico $\text{Pt}(111) | \text{H}_2\text{O}$. Contudo, os eletrodos MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{1.3}/\text{Pt}_{1.3}$, $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{10}/\text{Pt}_{1.3}$ e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{10}/\text{Pt}_{10}$ apresentaram um deslocamento batocrômico com centro de banda ν O-H para 3250cm^{-1} . Um deslocamento do centro de banda ν O-H para menores valores de números de onda, comparados com a fase bulk (3400cm^{-1}) é indicativo do aumento de ligações de hidrogênio. É interessante notar que o centro de banda para eletrodos MM (3250cm^{-1}) é inferior aqueles para monômeros de água ($3734\text{-}3683\text{cm}^{-1}$) e dímeros de água fracamente ligados ($3724\text{-}3574\text{cm}^{-1}$).

Osawa et al.^[130] observaram a presença de uma banda acentuada em torno de 3612cm^{-1} com largura meia altura de aproximadamente 80cm^{-1} . Semelhante ao seu trabalho, o centro de banda observado em 3685cm^{-1} na Figura 4.9 e ausente na Figura 4.10 apresenta largura meia altura de 72cm^{-1} e poderia estar relacionada com a ausência de ligações de hidrogênio (*non-hydrogen-bonded OH*) presentes em interfaces eletrificadas^[130]. Acredita-se que a molécula de água realiza ligações de hidrogênio assimetricamente, uma vez que apenas um grupo OH realiza ligações de hidrogênio com outra molécula de água. Segundo Pimentel et al. ^[131], a razão entre a presença e ausência de ligações de hidrogênio na água é da ordem de 10. A intensidade integrada para o centro de banda presente em 3250cm^{-1} e 3685cm^{-1} para o eletrodo MM Pt_{pc}/Ir₁₀/Pt₁₀ são 1,56 e 17,15; o que dá uma razão de 11 vezes. Portanto, a arquitetura interfacial das moléculas de água na dupla camada elétrica é afetada de diferentes formas dependendo da composição estrutural dos eletrodos nanoestruturados de MM.

Fica evidente nas Figuras 4.9 e 4.10, discutidas anteriormente, como as mudanças estruturais na composição dos eletrodos MM afetam diretamente a afinidade e poder oxifílico dos eletrodos MM pelas moléculas de água. A largura de meia altura para a banda compreendida entre $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ foi de $400,5$; $365,5$; $352,5$ e 320 cm^{-1} para os eletrodos MM Pt_{pc}/Ir_{1.3}/Pt_{1.3}, Pt_{pc}/Ir_{1.3}/Pt₁₀, Pt_{pc}/Ir₁₀/Pt_{1.3} e Pt_{pc}/Ir₁₀/Pt₁₀ respectivamente. Está bem descrito na literatura que a intensidade da banda de FTIR é função da probabilidade de transições vibracionais, distribuição de estados e caminho óptico^[132]. Por outro lado, sua largura é função da frequência de colisões e do efeito Doppler^[132]. O centro da banda compreendida entre $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ também sofreu um deslocamento para o vermelho para o eletrodo MM Pt_{pc}/Ir_{1.3}/Pt₁₀. Como a espessura da camada fina foi mantida constante para todas as medidas espectroscópicas ($2,0\text{ }\mu\text{m}$), variações na largura a meia altura devem estar relacionadas com as mudanças nas interações entre a superfície do eletrodo e as moléculas de água e, conseqüentemente, com alterações no mecanismo bifuncional destes eletrodos MM.

Em modelos clássicos de dupla camada elétrica, assume-se que as moléculas de água se adsorvem sobre superfícies metálicas carregadas negativamente via átomos de hidrogênio. Experimentalmente, tal evidência pode ser comprovada pela presença de bandas ν O-H características de ligações OH \cdots Metal situadas em 2900cm $^{-1}$. No presente caso, fica evidente a existência destas bandas sobre eletrodo MM Pt $_{pc}$ /Ir $_{1.3}$ /Pt $_{10}$ (Figura 4.9) e sua ausência na fase bulk (Figura 4.10). É importante ainda frisar que a mudança na orientação das moléculas de água e aumento de ligações de hidrogênio estão de acordo com simulações de dinâmica molecular da dupla camada elétrica^[125]. É ainda importante ressaltar que, a superfície dos eletrodos MM estão carregados negativamente em 1,5V, como pode ser observado na Figura 4.11.

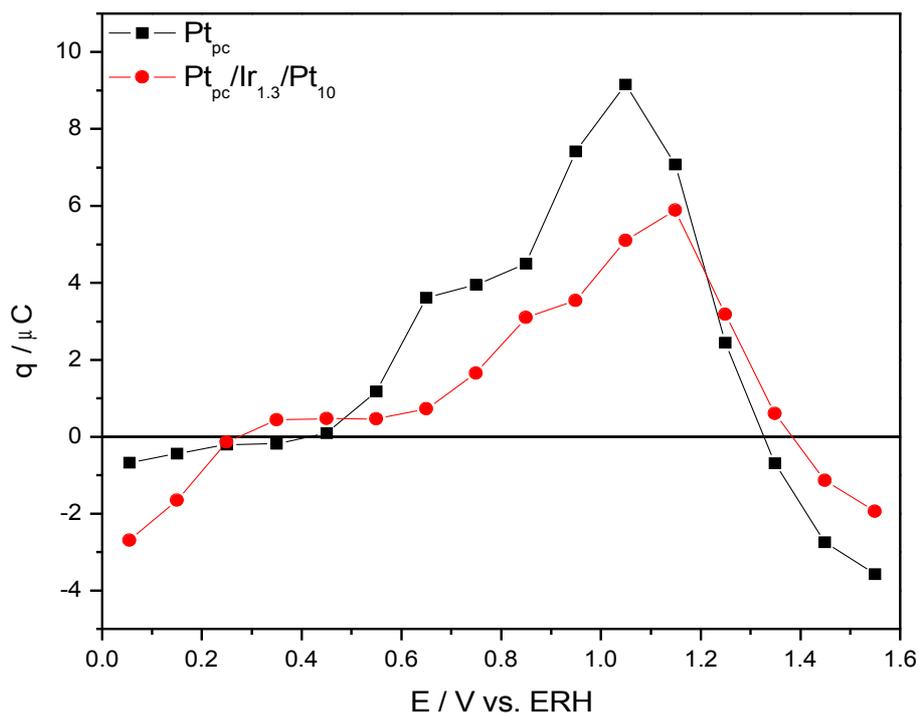


Figura 4.11 – Dependência da carga do eletrodos e sobre potencial aplicado. 0,5 mol L $^{-1}$ etanol + 0,1 mol L $^{-1}$ HClO $_4$. T = 23°C.

Mudanças locais nos valores de pH também podem afetar a atividade de água na camada fina. Gutierrez et al. ^[133] estudaram a eletrooxidação de metanol sobre

eletrodos de Ir utilizando FTIRRAS *in situ* e valores de pH entre 1-14. Para este metal, é conhecida uma dependência super-Nerstiana de aproximadamente 90 mV pH^{-1} o que afeta consideravelmente sua atividade eletrocatalítica. Os autores observaram que a formação de CO_L se inicia em 0,4, 0,7 e 1,0V a medida que o pH da solução muda para 14; 1,0 e 2,0 respectivamente. Além disso, as inclinações Stark observadas foram de 35, 43, 44 e $40 \text{ cm}^{-1}\text{V}^{-1}$ para os valores de pH 0; 9,2; 14 e 1,0 respectivamente. Segundo os autores, o gradiente local de pH gerado em altos sobrepotenciais, ocasiona o consumo de moléculas de água para manter a eletroneutralidade do meio. Neste trabalho, o aumento da intensidade das bandas de ClO_4^{-1} (1100 cm^{-1}) com o sobrepotencial aplicado (Figura 4.6) estão associadas à neutralização das espécies H^+ oriundas da eletrooxidação de etanol.

Além da saída de moléculas de água da camada fina, Lima e Gonzales^[134,135] também observaram a entrada de água que estão associadas a mudanças nas bandas posicionadas em 1656 cm^{-1} durante a eletrooxidação de etanol sobre Pt/C, Pt-Rh/C e Pt-Ru/C. Segundo os autores, o tamanho de cristalito dos materiais afeta diretamente a ativação da água e provavelmente o mecanismo de entrada/saída desta na camada fina.

Uma análise mais detalhada da banda δ H-O-H para diversos eletrodos MM para o mesmo potencial, revela uma dependência do centro de banda com a composição do eletrodo, como visto na Figura 4.12. Nesta Figura é possível observar que cada eletrodo MM apresenta diferentes interações entre a superfície e as moléculas de água, que se refletem em δ H-O-H distintas.

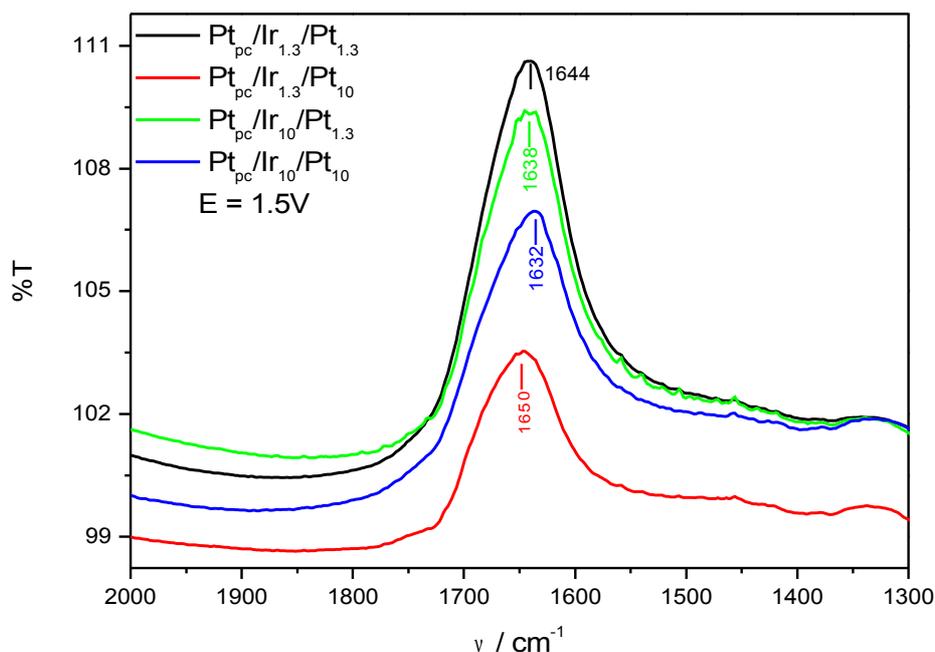


Figura 4.12 - Espectros de infravermelho para a oxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 sobre eletrodos $\text{Pt}_x/\text{Ir}_y/\text{Pt}_x$ à $1,5\text{V}$. $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05 \text{ V}$. Ampliação da Figura 4.9.

Cálculos DFT mostraram que, a transferência do par de elétron do oxigênio da água para o metal ocasiona um pequeno aumento no ângulo H-O-H, o que leva a um decréscimo na frequência do modo vibracional δ H-O-H, deslocando o centro de banda, para menores números de onda. Por outro lado, é bem conhecido na literatura que a formação de pontes de hidrogênio desloca o centro da banda δ H-O-H para maiores números de onda. Tal fato também foi evidenciado experimentalmente por Hoshi et al.^[136] utilizando FTIR *in situ*. Avaliando o centro de banda δ H-O-H sobre eletrodos MM, tem-se que a intensidade da adsorção de água nos eletrodos MM pode ser resumida na seguinte ordem: $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{10}/\text{Pt}_{10} > \text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{10}/\text{Pt}_{1.3} > \text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{1.3}/\text{Pt}_{1.3} > \text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{1.3}/\text{Pt}_{10}$. Portanto, a maior formação de pontes de hidrogênio no eletrodo MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{1.3}/\text{Pt}_{10}$ ocasiona um decréscimo na intensidade da adsorção de água sobre este, o que está refletido na menor intensidade da banda δ H-O-H.

Hoshi et al.^[136] demonstraram que o centro de banda δ H-O-H está relacionado com a intensidade de adsorção das moléculas de água sobre as superfícies, uma vez

que esta se dá através da doação do par de elétrons livres do oxigênio (H_2O) para a banda d do metal^[136,137]. Dentre os metais estudados, os autores observaram que a água interage mais fracamente com Au; e atribuíram tal fato, à configuração eletrônica do Au ($[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$), o qual encontra a banda d preenchida. Por outro lado, Ir e Pt apresentam configurações eletrônicas $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^7 6s^2$ e $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$ respectivamente, e é possível observar vacâncias em suas bandas d . Como diversos eletrodos MM apresentaram distintas adsorções com a água, é possível que o fino controle eletrônico/estrutural da espessura e metais utilizados para preparar eletrodos MM possa modular a interface MM | H_2O .

Até o presente momento, a análise da intensidade dos espectros de FTIRRAS *in situ* para os estiramentos ν O-H e δ H-O-H foi realizada sem considerar a dependência com o potencial. Contudo, uma análise desta dependência para as bandas relacionadas a água revelam um comportamento interessante, que pode ser visto na Figura 4.13.

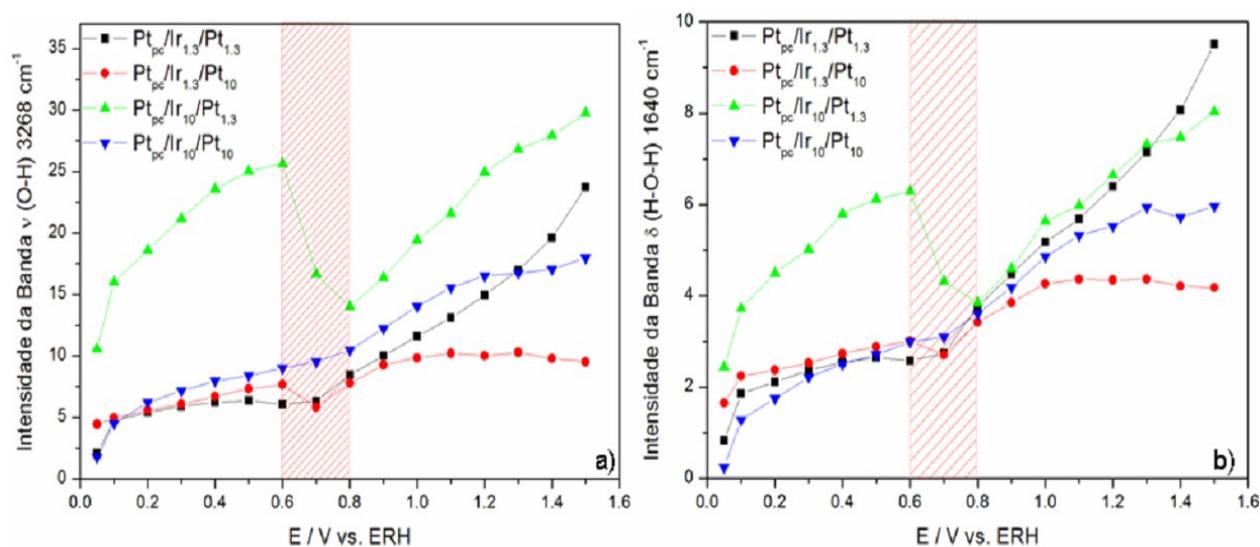


Figura 4.13 – Dependência da intensidade da banda a) ν O-H e b) δ H-O-H com o sobrepotencial aplicado em eletrodos MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_x/\text{Pt}_y$.

Na Figura 4.13 observa-se uma forte dependência da intensidade dos estiramentos ν O-H e δ H-O-H com o sobrepotencial aplicado. A intensidade das

bandas ν O-H e δ H-O-H apresentam crescimento até 0,6V para todos os eletrodos MM. Contudo, é possível observar uma região de transição compreendida entre 0,6-0,8V. Isto sugere, uma mudança na arquitetura interfacial da água, e que, sua população relativa varia com o sobrepotencial aplicado para todos os eletrodos MM. Este fato é mais evidente para para a MM $Pt_{pc}/Ir_{10}/Pt_{1,3}$. Todos os eletrodos MM também apresentaram processos acoplados neste mesmo intervalo de potencial (0,6-0,8V), como já mostrado na Figura 4.5.

A forma mais eficiente de separar as contribuições da mudança na arquitetura interfacial da água, das moléculas de etanol, é realizar o experimento do branco; ou seja, eletrólito suporte contendo apenas $0,1\text{ mol L}^{-1}$ $HClO_4$ sobre eletrodos MM, (Figura 4.14a).

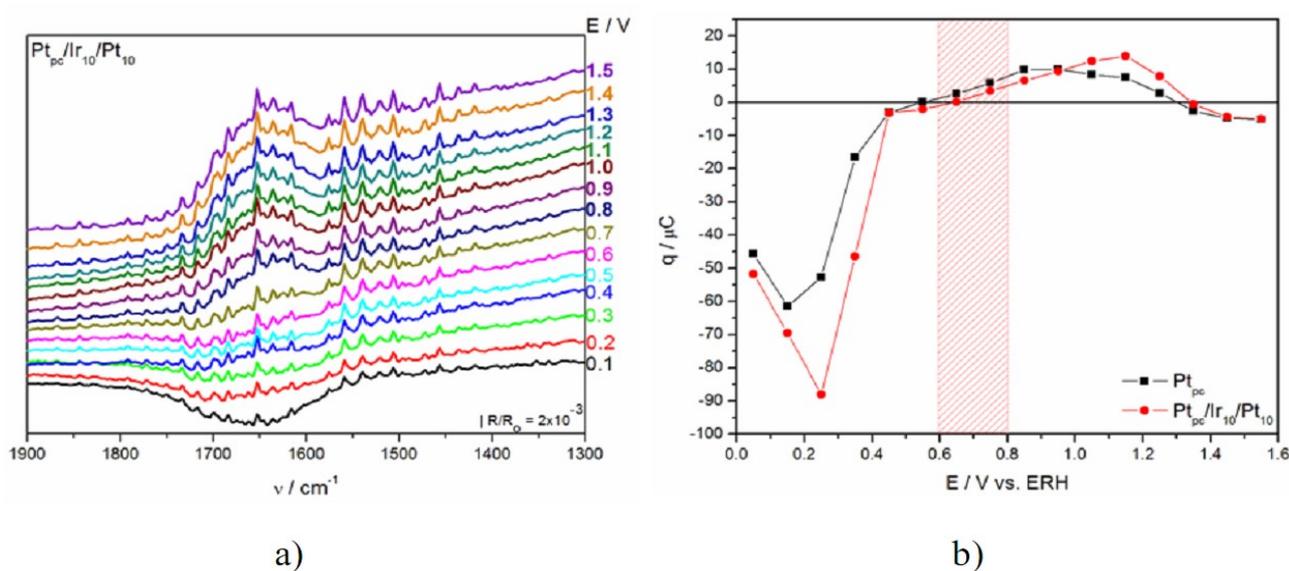


Figura 4.14 – Dependência da região do ponto de carga zero com o sobrepotencial aplicado. a) Espectros de infravermelho $0,1\text{ mol L}^{-1}$ $HClO_4$ sobre eletrodos $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$. $E_{ads} = 0,05\text{ V}$. Resolução: $4,0\text{ cm}^{-1}$. Referência: $0,05\text{ V}$ e b) carga do eletrodo vs. sobrepotencial aplicado. $T=23^\circ\text{C}$.

De acordo com os princípios da regra de seleção superficial^[92,132] e auxílio da determinação do ponto de carga zero, é possível concluir que três possíveis arquiteturas interfaciais para o sistema eletrodo MM | H_2O na região de

sobrepotencial compreendida entre 0,1-1,2V podem ocorrer:

I - A banda δ H-O-H apresenta um pequeno valor inicial de transmitância (0,002 downward). A fraca intensidade da banda δ H-O-H para a região de potencial compreendida entre 0,1-0,6V indicam que o eixo da molécula de água adsorvida esta significativamente inclinado em relação à normal da superfície^[92]. Além disso, na Figura 4.14b é possível observar que até 0,6V o eletrodo está carregado negativamente; o que sugere uma arquitetura interfacial das moléculas de água como demonstrada na Figura 4.15a.

II – A região compreendida entre 0,6-0,8V; assinalada em vermelho na Figura 4.5 e 4.13 pode estar associada a uma mudança na orientação das moléculas de água. Analisando a Figura 4.14a, é possível observar que as moléculas presentes na camada fina não apresentam modo de estiramento ativo no IR, isto é, devido a regra de seleção^[92] é possível propor certo paralelismo das moléculas de água sobre a superfície eletródica. Tal proposta é possível, uma vez que na Figura 4.14b, é possível observar que nesta região de sobrepotencial o eletrodo encontra-se no potencial de carga zero (o qual não induz momento de dipolo nas moléculas de água). De fato, King et al.^[137] determinaram utilizando cálculos DFT que o ângulo entre o plano das moléculas de água e a superfície eletródica corresponde a 7°. A estrutura da água proposta é mostrada na Figura 4.15b.

III – Na Figura 4.14b, é possível ainda observar que o eletrodo se encontra carregado positivamente na região de potenciais entre 0.8-1.2V e que as bandas δ H-O-H aumentaram sua intensidade e mudaram o sentido (upward). Segundo os princípios da regra de seleção, um aumento da intensidade das bandas indicam que as moléculas apresentam modos de estiramento normais a superfície eletródica. Neste sentido, como as bandas para eletrodos carregados positivamente são mais intensas que para eletrodos carregados negativamente, as moléculas de água devem estar mais próximas ao eixo normal da superfície metálica, sendo assim, a estrutura mostrada na Figura 4.15c pode ser proposta.

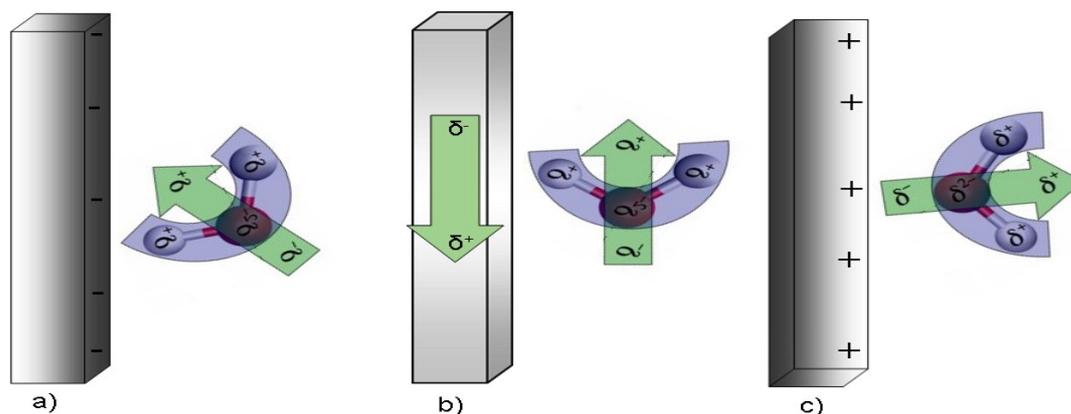


Figura 4.15 – Arquitetura interfacial eletrodo MM | H₂O para a) 0,1-0,6V; b) 0,6-0,8V e c) 0,8-1,2V.

Fica demonstrado portanto que, a mudança estrutural nos eletrodos MM (e consequentemente modulações eletrônicas) afetam diretamente a arquitetura interfacial das moléculas de água presentes.

4.4 - Estudo espectroscópico da eletrooxidação de etanol utilizando FTIRRAS *in situ* sobre eletrodos multicamadas metálicas Pt_{pc}/Ir₂₅₀/Pt₂₅₀

Grande parte dos trabalhos abordando mono e multicamada metálica tem sido realizada via CVD (*chemical/physical vapour phase deposition*) que é uma técnica de alto vácuo. Quando a obtenção de multicamadas pode ser efetuada via eletrodeposição, podemos citar como principal vantagem o fato de se utilizar baixa temperatura de síntese (geralmente temperatura ambiente) minimizando portanto, processos de interdifusão.

Dolati et al.^[138] observaram que as propriedades magnéticas de multicamadas

metálicas são afetadas pela rugosidade superficial e, principalmente pela segregação e acumulação de fase na interface e superfície. Os autores estudaram^[138] a mesma composição de filmes MM preparados via eletrodeposição e UHV. Foi possível observar que os processos relacionados a interdifusão, ocorrem em maior intensidade em MM preparadas via eletrodeposição.

Galdikas et al. ^[139] estudou a variação da rugosidade superficial em função do número de monocamadas durante a deposição destas para composições com até 150ML. O autor observou que a rugosidade superficial é função da taxa de adsorção e da difusão superficial. Também foi demonstrado que a difusão superficial pode ser de da superfície para o bulk (s→b) ou do bulk para a superfície (b→s). Como o fluxo atômico s→b e b→s não se cancelam (mesmo para dois coeficientes de difusão iguais), a rugosidade superficial depende do número de camadas. Difusões s→b resultam em superfícies mais planas. Em contra partida, difusões b→s tornam a superfície mais rugosa.

Uma vez que processos de difusão atômica afetam as propriedades eletrocatalíticas (densidade de steps e kinks), foram preparados eletrodos contendo 250 ML ($Pt_{pc}/Ir_{250}/Pt_{250}$) no intuito de se promover os processos relacionados a interdifusão. Além disso, como o efeito GMR é função da espessura e ordenamento das ML, filmes compostos por MM espessas apresentam estabilidade de resposta, como mostrado na Figura 1.2b.

A atividade eletrocatalítica para a eletrooxidação de etanol sobre eletrodos Pt_{pc} e MM $Pt_{pc}/Ir_{250}/Pt_{250}$ pode ser vista na Figura 4.16.

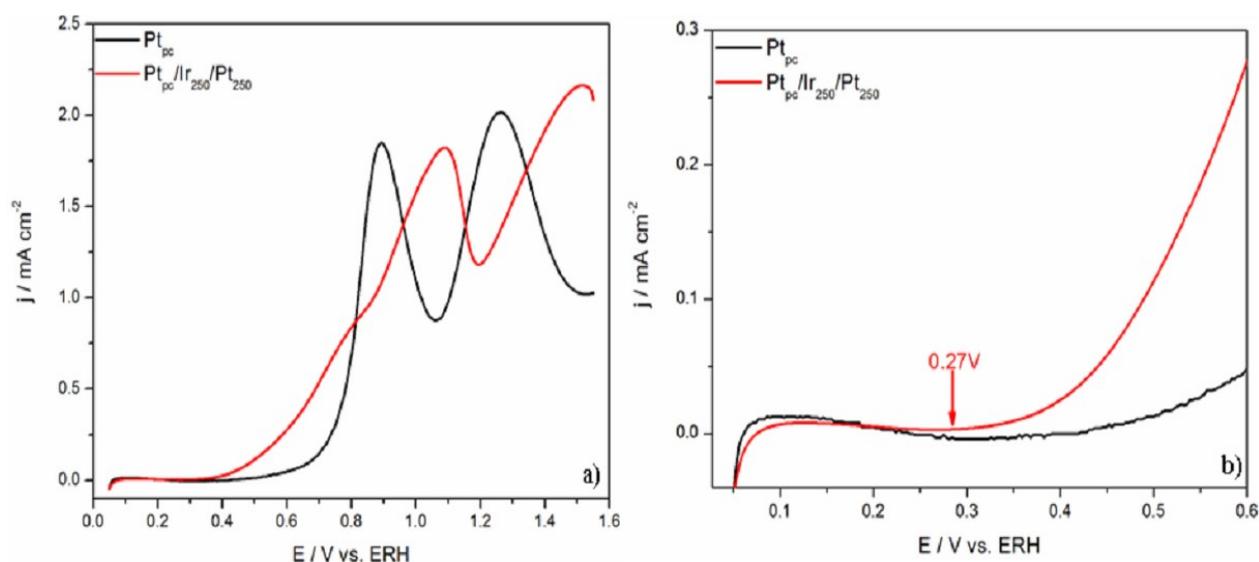


Figura 4.16 – Perfil voltamétrico para a) eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 e b) início do processo de eletrooxidação sobre eletrodos de Pt_{pc} e MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{250}/\text{Pt}_{250}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$.

A integração da área de hidrogênio revelou um aumento de 2,3 vezes da área de eletrodos MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{250}/\text{Pt}_{250}$ em relação à Pt_{pc} . Desta forma é importante, mais uma vez frisar que, todas as curvas relacionadas a atividade eletrocatalítica estão normalizadas pela área eletroativa. Nenhum incremento na densidade de corrente de pico pode ser observado na Figura 4.16a e o potencial de pico foi deslocado 195mV para valores mais positivos sobre o eletrodo MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{250}/\text{Pt}_{250}$, comparado com Pt_{pc} . Contudo, o onset do processo de eletrooxidação foi deslocado para valores mais negativos (0,27V) como pode ser visto na Figura 4.16b. Portanto, aumentos na atividade eletrocatalítica para eletrodos MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{250}/\text{Pt}_{250}$ em 0,5V comparados com Pt_{pc} podem ser esperados. Na Figura 4.16a ainda é possível observar a presença do pré-pico observado nas MM discutidas anteriormente, na região compreendida entre 0,6-0,8V.

O aumento da atividade eletrocatalítica para eletrodos MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{250}/\text{Pt}_{250}$ em 0,5V é mostrada na Figura 4.17.

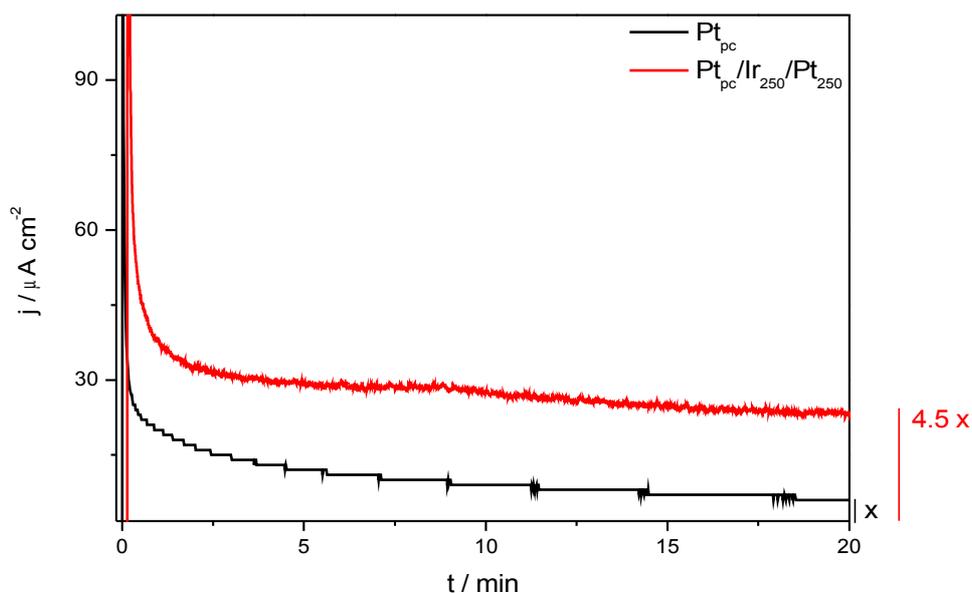


Figura 4.17 – Cronoamperometria para eletrooxidação de 0,5 mol L⁻¹ etanol + 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ sobre eletrodos Pt_{pc} e Pt_{pc}/Ir₂₅₀/Pt₂₅₀. E_{ox} = 0,5V. T = 23 °C.

Como visto na Figura 4.17, a maior atividade electrocatalítica, de 4,5 vezes dos eletrodos MM Pt_{pc}/Ir₂₅₀/Pt₂₅₀ é evidente comparando-a com Pt_{pc}.

Wang et al.^[140] estudaram utilizando DFT a adsorção de etanol sobre Pt (111) e calcularam a energia da quebra da ligação C-C próxima de 2,98 eV. O menor valor para a desidrogenação encontrado pelos autores foi para a ligação C-H (0,51 eV) do grupo contendo a espécie O-H. Portanto, o modelo de adsorção inicial da molécula de etanol sobre a superfície de Pt calculada é mostrada na Figura 4.18.

Os espectros de FTIRRAS *in situ* para a eletrooxidação de 0,5 mol L⁻¹ etanol em 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ sobre eletrodos MM Pt_{pc}/Ir₂₅₀/Pt₂₅₀ comparados com Pt_{pc}, durante vários saltos anódicos de potencial podem ser vistos na Figura 5.19.

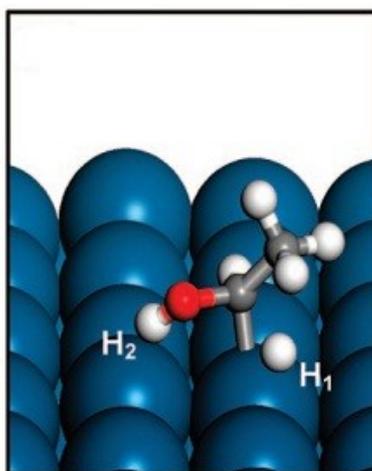


Figura 4.18 – Adsorção inicial e primeira etapa de desidrogenação da molécula de etanol sobre Pt (111). Adaptação da Figura 3, referência Wang et al.^[140].

Assim como discutido para a Figura 4.6, é possível observar na Figura 4.19 para eletrodos MM Pt_{pc}/Ir₂₅₀/Pt₂₅₀ e Pt_{pc} que os espectros apresentam bandas na região de 2340 cm⁻¹ a qual é atribuída ao CO₂ formado pela oxidação total das espécies adsorvidas; a banda em 2050 cm⁻¹ indica a formação de CO_{ads} na forma linear. O caráter bipolar da banda de CO_L indica que a molécula de etanol sofre adsorção dissociativa no potencial de referência (0,05 V) e é mais evidente sobre eletrodos MM Pt_{pc}/Ir₂₅₀/Pt₂₅₀. As bandas em 1710 cm⁻¹ e 1280 cm⁻¹ observadas na Figura 4.19 para eletrodos Pt_{pc} indicam a presença de ácido carboxílico. Contudo, tais bandas não foram observadas para eletrodos MM Pt_{pc}/Ir₂₅₀/Pt₂₅₀. Além disso, o mesmo perfil de bandas positivas para o estiramento δ H-O-H discutido anteriormente para eletrodos MM Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y pode ser observado para MM Pt_{pc}/Ir₂₅₀/Pt₂₅₀.

Nota-se na Figura 4.19, que o mecanismo de eletrooxidação de etanol sobre eletrodos MM Pt_{pc}/Ir₂₅₀/Pt₂₅₀ apresenta apenas a espécie CO_L como intermediário de reação, como é ilustrado na Figura 4.20.

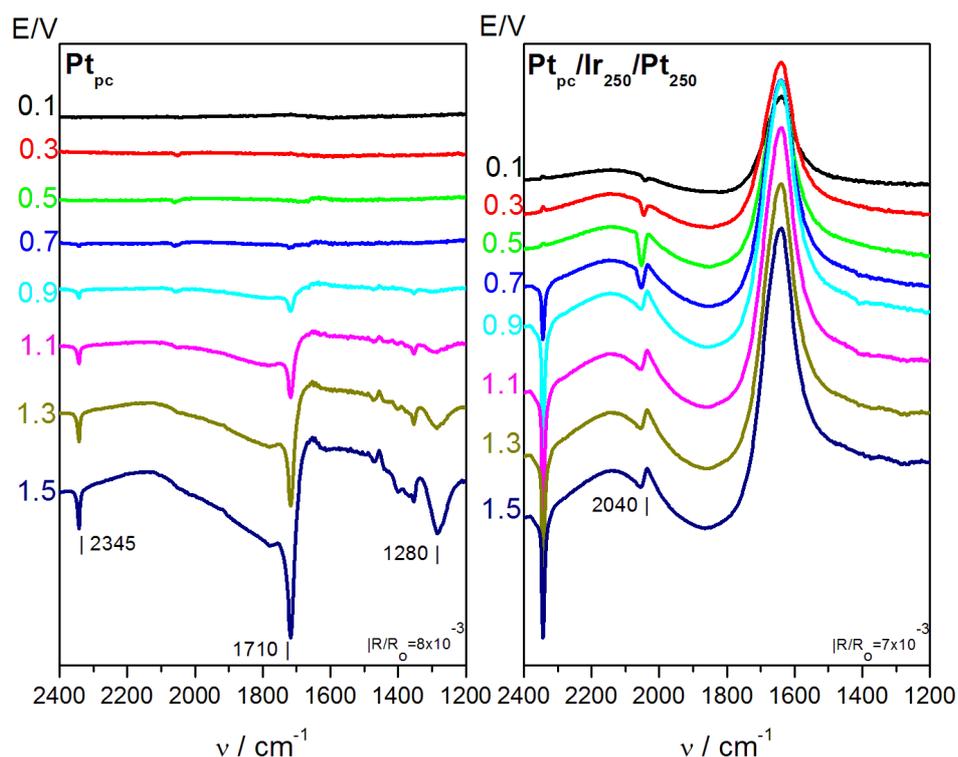


Figura 4.19 - Espectros de infravermelho para a eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 sobre eletrodos Pt_{pc} e MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{250}/\text{Pt}_{250}$. $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05 \text{ V}$.

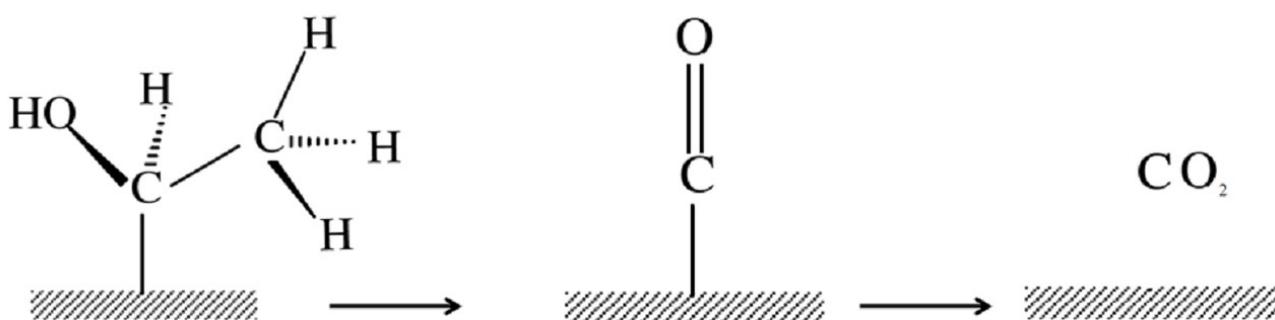


Figura 4.20 – Esquema reacional para a eletrooxidação de etanol à CO_2 sobre eletrodo MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{250}/\text{Pt}_{250}$, onde o único intermediário de reação observado é a espécie CO_L .

Este mecanismo para a eletrooxidação de etanol à CO_2 observado neste trabalho, não foi ainda relatado na literatura. Muitos efeitos eletrônicos descritos na literatura podem aqui estar operantes e explicariam estes dados; tais como o efeito vertical

ligante e ensemble geométrico. Como descrito anteriormente, tais efeitos eletrônicos podem deslocar o centro de banda d e enfraquecer a ligação adsorbato-Metal. Contudo, outro efeito eletrônico já observado na literatura deve ser ainda considerado: o efeito Hall.

O efeito Hall é a produção de uma diferença de potencial (voltagem Hall) através de um condutor elétrico, transversal a corrente elétrica e perpendicular ao campo magnético. Aplicando-se um campo magnético entrando no plano do condutor, conforme indicado na Figura 4.21, resulta numa força magnética na direção perpendicular ao movimento eletrônico.

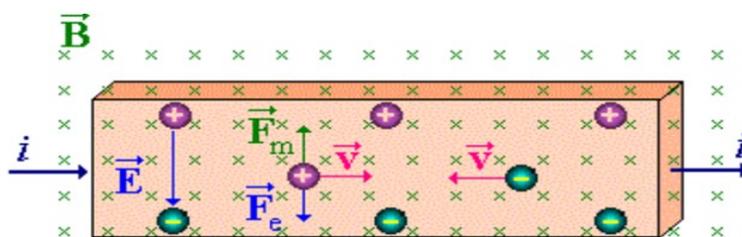


Figura 4.21 – Efeito Hall clássico.

Esta força fará com que o movimento dos elétrons seja desviado para baixo. Com o tempo, cargas negativas acumulam-se na face inferior, e cargas positivas na face superior. O excesso de cargas positivas e negativas, funciona como um capacitor de placas paralelas, com um campo elétrico conhecido como campo Hall. Chegará um momento em que a força Hall equilibra a força magnética.

Pt e Ir apresentam características magnéticas do tipo paramagnético; e estes tipos de materiais podem exibir efeito Hall^[38]. Em materiais paramagnéticos (sob a aplicação de campos magnéticos externos), a resistividade Hall inclui uma contribuição adicional, conhecida como efeito Hall anômalo (ou efeito Hall extraordinário), o qual depende diretamente da magnetização do material. É conhecido na literatura através de estudo envolvendo espectroscopia de impedância eletroquímica que, arcos indutivos presentes no quarto quadrante são característicos

de espécies adsorvidas^[141,142] sobre a superfície do eletrodo e estas podem induzir um campo perpendicular ao eletrodo. Tais arcos indutivos podem ser fitados utilizando o elemento indutivo L, o qual está relacionado com a quantidade de espécies adsorvidas.

Está relatado na literatura que a resistividade Hall decresce com o número de MM depositadas. Park et al.^[143] depositaram utilizando sputtering NiO_{30nm}/NiFe_x (x=5, 10, 20 e 30 nm) sobre vidro e observaram o decréscimo da resistividade Hall com o aumento da espessura das bicamadas de NiFe. Takanashi et al.^[144] estudaram a deposição do sistema multicamadas FePt_{10nm}/Au_x/Pt_{2nm} (x=10 e 20nm) sobre MgO (100) utilizando sputtering. Os autores cresceram repetidamente o sistema FePt_{10nm}/Au_x/Pt_{2nm} de aproximadamente 70nm até 400nm para ambas as espessuras de Au, e observaram um decréscimo exponencial da resistividade Hall. Perez et al.^[145] também observaram o decréscimo da resistividade Hall com o aumento de ML de Ni até 100nm. Portanto, provavelmente o número espesso de camadas de Pt e Ir depositadas (Pt_{pc}/Ir₂₅₀/Pt₂₅₀) poderia ser responsável pelo decréscimo da resistividade Hall e surgimento do comportamento anômalo destes eletrodos frente a eletrooxidação de etanol. Esta é apenas uma hipótese baseada em dados da literatura, e um estudo detalhado envolvendo espectroscopia de impedância para determinação do parâmetro indutivo L e caracterização magnética de materiais utilizando técnicas tais como SQUID (*superconducting quantum interference device*) e PPMS (*physical property measurement system*) são necessários e estão além do objetivo deste trabalho.

Uma vez que a banda referente ao estiramento δ H-O-H é ainda observada na Figura 4.19 sobre eletrodo MM Pt_{pc}/Ir₂₅₀/Pt₂₅₀ (a qual é referente à saída de moléculas de água da camada fina), dois novos experimentos foram realizados: *i*) selecionar novo potencial de referência para eliminar contribuição da banda de água e comprovar que a saída desta não se deve a evolução de oxigênio e *ii*) comprovar que o eletrodo se mantém fixo na mesma posição durante toda a coleta espectral.

4.4.1 – Estudo da redução da banda de água e evolução de oxigênio sobre eletrodos multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Ir_{250}/Pt_{250}$

A presença da banda positiva de água observada na Figura 4.19 sobre eletrodo MM $Pt_{pc}/Ir_{250}/Pt_{250}$ se deve à saída das moléculas de água da camada fina. Já foi demonstrado na Figura 3.2 que o Ir apresenta evolução de oxigênio em sobrepotenciais inferiores que Pt_{pc} . Uma vez que o limite anódico de estabilidade da água em eletrodos MM $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$ é 1,5V (onde MM de Pt estão sobre Ir), a hipótese de que ocorra difusão de Ir para a superfície, e este acarrete em evolução de oxigênio durante a coleta espectral deve ser excluída. Evolução de oxigênio na camada fina durante a coleta de espectros FTIRRAS *in situ* pode ocasionar bandas positivas de água, como as observadas anteriormente para eletrodos MM $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$.

A maneira mais eficiente de eliminar contribuições indesejáveis de determinada banda durante a coleta espectral em FTIRRAS *in situ* é a seleção do potencial de referência onde determinada banda seja observada. A seleção do potencial de referência em 1,0V suprime as bandas de água na região de estabilidade da água e permite um melhor estudo da evolução de oxigênio.

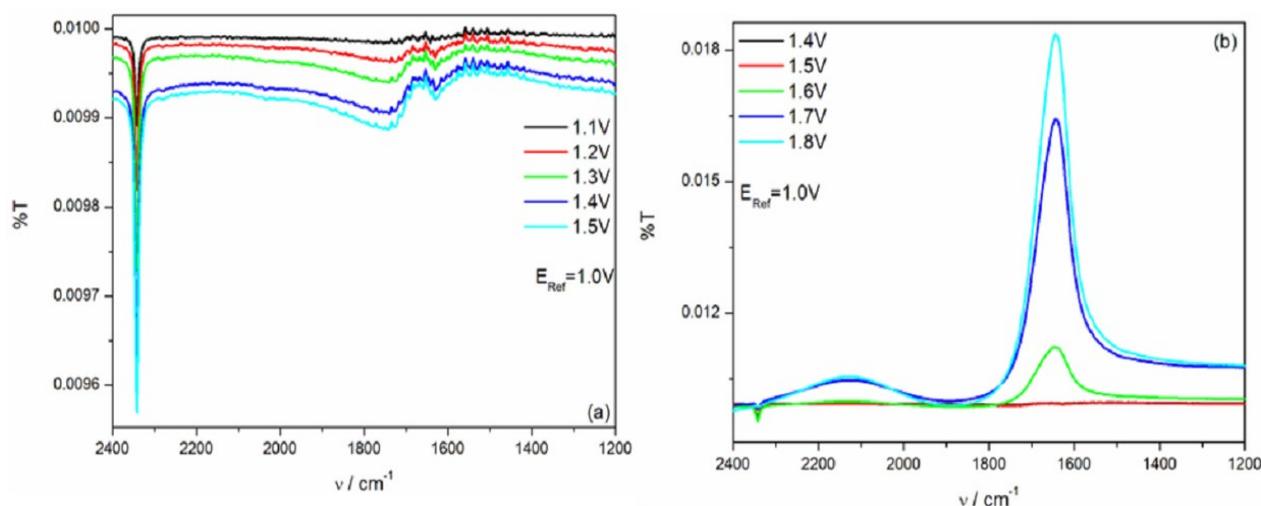


Figura 4.22 - Espectros de infravermelho para a oxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $HClO_4$ sobre eletrodo MM $Pt_{pc}/Ir_{250}/Pt_{250}$. $E_{ads} = 1,0 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$. Referência: 1,0 V.

A Figura 4.22 apresenta a eletrooxidação de etanol com o potencial de referência selecionado em 1,0V. É possível observar na Figura 4.22a que a banda referente ao estiramento δ H-O-H apresenta um reduzido aumento de intensidade até 1,5V com o aumento do sobrepotencial. Contudo, para maiores valores de sobrepotencial (até 1,8V), onde a evolução de oxigênio é propositalmente observada sobre eletrodos MM e Pt_{pc} observa-se um significativo aumento na intensidade da banda positiva de água (Figura 4.22b). Este caráter positivo na banda de água se deve à sua saída da camada fina devido a vigorosa evolução de oxigênio. Outra evidência de que a evolução de oxigênio interfere na coleta espectral apenas em sobrepotenciais superiores à 1,5V, é o deslocamento da linha de base entre 2000-2200 cm⁻¹.

Ainda neste experimento, é importante ressaltar que nenhuma banda referente à carbonila (1700cm⁻¹) e ácido acético (1280cm⁻¹) foi observada para os eletrodos MM Pt_{pc}/Ir₂₅₀/Pt₂₅₀ até 1,8V, evidenciando o mecanismo mostrado na Figura 4.20.

4.4.2 – Estudo da espessura da camada fina sobre eletrodos multicamadas metálicas Pt_{pc}/Ir₂₅₀/Pt₂₅₀

Mensurar a espessura da camada fina é de fundamental importância, uma vez que caso o eletrodo MM Pt_{pc}/Ir₂₅₀/Pt₂₅₀ se movimente frente a janela prismática de CaF₂; moléculas de água poderão entrar ou sair da camada fina a medida que esta aumente ou diminua sua espessura respectivamente.

Um experimento que comprove que o eletrodo de trabalho não se movimenta durante as medidas de FTIRRAS *in situ* consiste em estudar a difusão de etanol até a camada fina. Para tal, adiciona-se 0,5 mol L⁻¹ em uma célula espectro-eletróquímica contendo apenas 0,1 mol L⁻¹ com o eletrodo de trabalho previamente fixado contra a janela prismática de CaF₂ e solução de aerada por 30 minutos. Durante 150 minutos os espectros FTIRRAS *in situ* e potencial de circuito aberto foram coletados.

Utilizando a lei de Lambert-Beer é possível determinar a espessura da camada fina, como pode ser visto na Equação 5.1. A Figura 4.23 apresenta espectros de feixe simples coletados no início e final da medida.

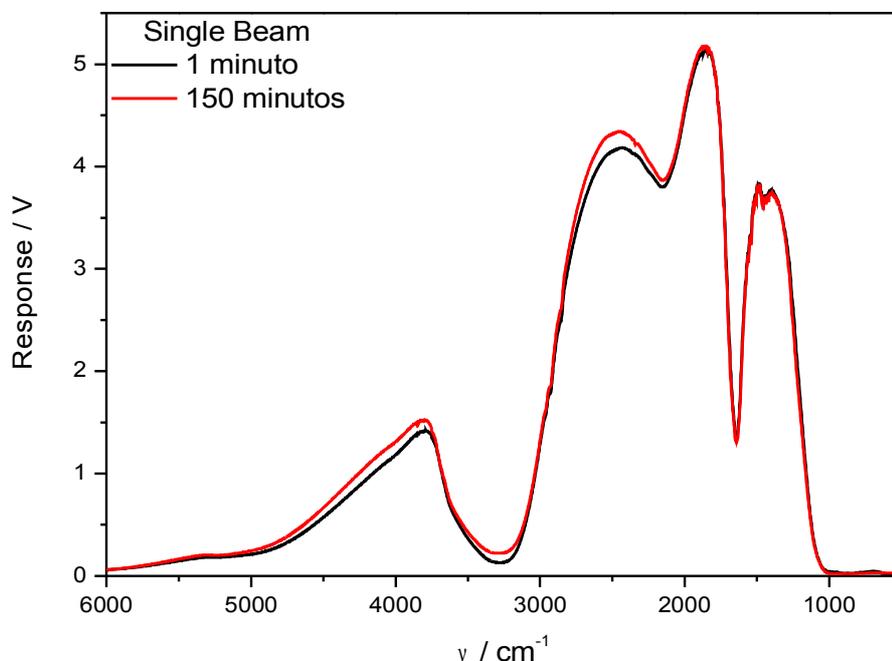


Figura 5.23 - Espectros de infravermelho para o modo feixe simples em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 sobre eletrodo MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{250}/\text{Pt}_{250}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$.

A espessura nominal da camada fina é obtida dividindo o valor encontrado em L por dois, uma vez que o feixe IR apresenta 2 caminhos na camada fina: incide na camada fina (l'), é refletido na superfície eletródica e retorna através da mesma (l'') ao sistema de espelhos para o detector:

$$\varepsilon cL = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{Eq. 5.1}$$

onde,

ε : coeficiente de absorção molar

c: concentração de espécies

L: espessura da camada fina

I_0 : intensidade da luz incidente a camada fina

I: intensidade da luz no detector.

A espessura da camada fina foi mantida fixa em aproximadamente 1,8-2,2 μm para todos os experimentos espectro-eletróquímicos.

A evolução temporal da banda de água referente ao estiramento ν O-H pode revelar informações sobre a difusão de etanol em 0,1 mol L⁻¹ até a camada fina, como visto na Figura 4.24.

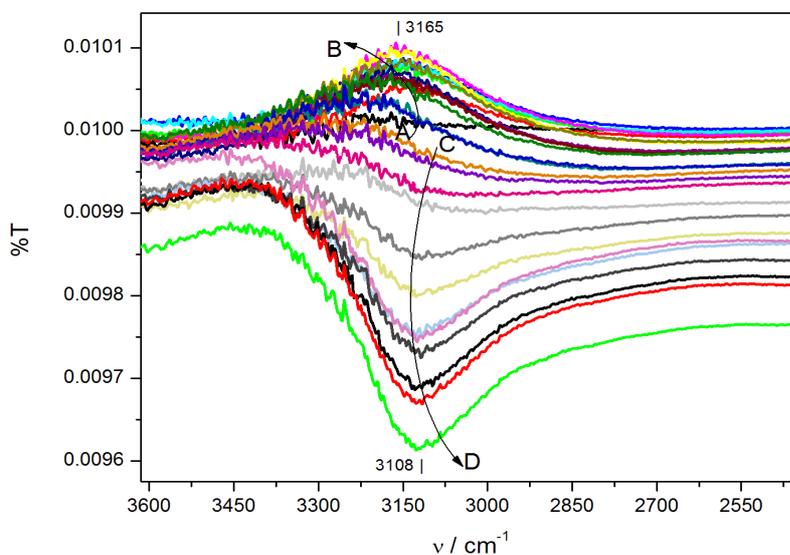


Figura 4.24 - Espectros de infravermelho para a difusão de 0,5 mol L⁻¹ etanol em 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ sobre eletrodo MM Pt_{pc}/Ir₂₅₀/Pt₂₅₀. $E_{\text{ads}} = 0,05$ V. Resolução: 4,0 cm⁻¹. T=23°C. Referência: 0,05 V.

É possível observar na Figura 4.24 que o estiramento ν O-H apresenta caráter positivo durante os primeiros 45 minutos (A-B). Para os 105 minutos restantes (C-D),

o estiramento ν O-H apresenta caráter negativo. Além disso, o centro de banda é deslocado para valores de números de onda inferiores (3108cm^{-1}). Como foi discutido anteriormente, um deslocamento do centro de banda ν O-H para menores valores de números de onda, comparados com a fase bulk (3400cm^{-1}) é indicativo do aumento de ligações de hidrogênio. Este aumento de ligações de hidrogênio pode estar relacionado, com o aumento na concentração de etanol na camada fina (uma vez que esta banda apresenta caráter negativo, logo entrando na camada fina) e, conseqüente maior número de ligações de hidrogênio.

Como o caráter da banda ν O-H muda de positivo para negativo em aproximadamente 45 minutos (como observado na Figura 4.24), este deve ser o tempo estimado para que todo o etanol atinja a concentração de $0,5\text{ mol L}^{-1}$. Como o potencial de circuito aberto é a diferença de potencial entre uma interface eletrificada (eletrodo de trabalho) e o eletrodo de referência, é esperado que este valor varie aproximadamente 45 minutos, o que é observado na Figura 4.25.

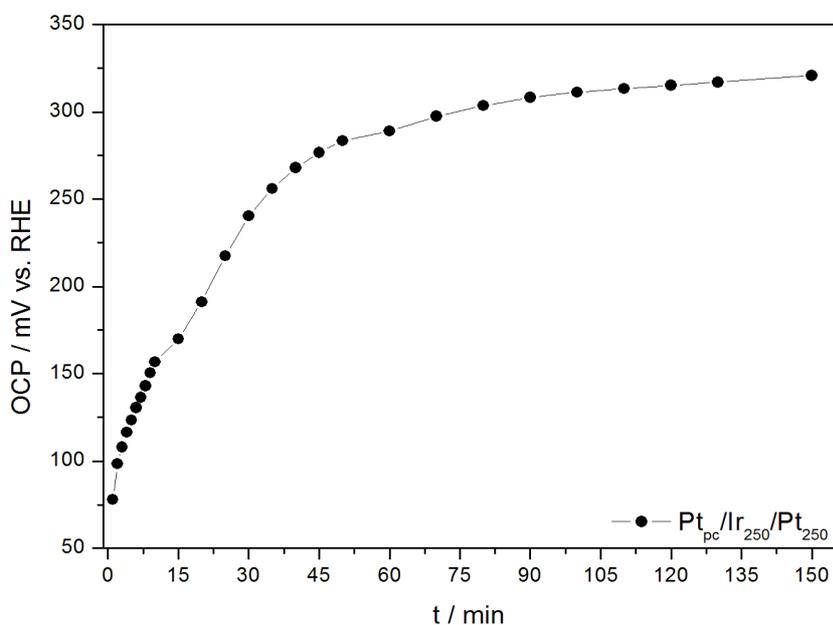


Figura 4.25 – Variação do potencial de circuito aberto do eletrodo MM Pt_{pc}/Ir₂₅₀/Pt₂₅₀ durante a difusão de $0,5\text{ mol L}^{-1}$ etanol em $0,1\text{ mol L}^{-1}$ HClO₄. T = 23°C.

Analisando a Figura 4.25, é possível observar que em aproximadamente 45 minutos a concentração de etanol na interface MM Pt_{pc}/Ir₂₅₀/Pt₂₅₀ | solução apresenta pouca diferença de concentração com a fase bulk. Esta hipótese está de acordo com o patamar atingido para os valores de potencial de circuito aberto.

4.5 – Análise dos produtos de reação durante a eletrooxidação de etanol utilizando FTIRRAS *in situ* sobre eletrodos multicamadas metálicas Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y

Para identificar as espécies adsorvidas foi utilizada a técnica de espectroscopia de infravermelho por reflexão externa. A Figura 4.26 apresenta a variação da intensidade da banda de ácido acético para diversas composições dos eletrodos MM Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y e Pt_{pc}.

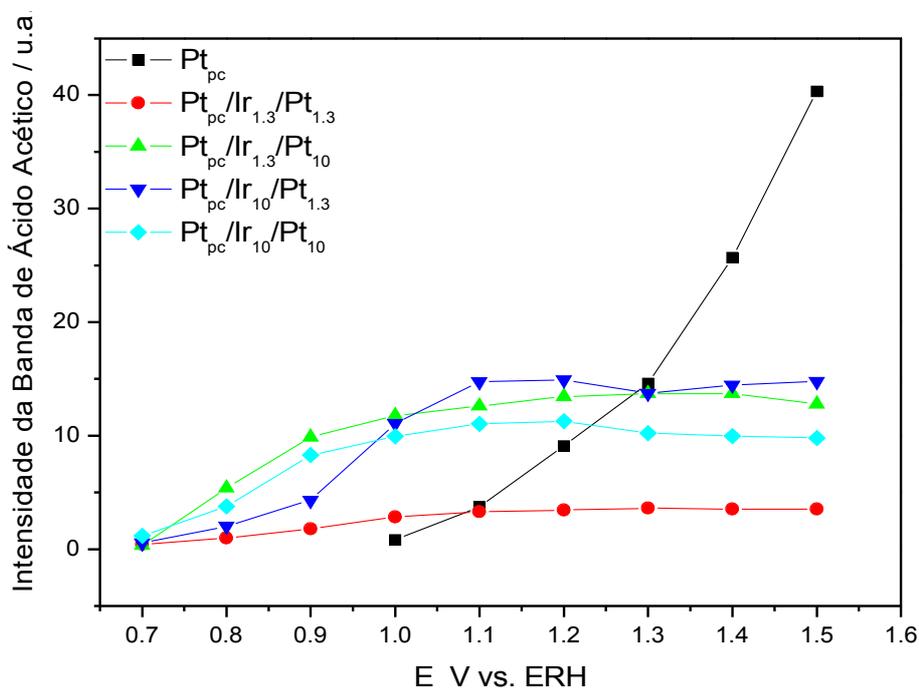


Figura 4.26 – Intensidade integrada da banda de ácido acético durante eletrooxidação de 0,5 mol L⁻¹ etanol + 0,1mol L⁻¹ HClO₄ sobre eletrodos Pt_{pc} e MM Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y. E_{ads} = 0,05 V. Resolução: 4,0 cm⁻¹. T=23°C. Referência: 0,05 V.

A formação de ácido acético sobre eletrodos MM $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$ inicia no mesmo potencial (independente de suas espessuras) e 300mV mais negativo que Pt_{pc} . Além disso, pode-se notar que a formação de ácido acético atinge um patamar em aproximadamente 1,0V sobre eletrodos MM $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$. Por outro lado, eletrodos de Pt_{pc} apresentam incremento contínuo na produção de ácido acético.

A maior e menor densidade de corrente de pico para a eletrooxidação de etanol foram apresentadas para eletrodos MM $Pt_{pc}/Ir_{1.3}/Pt_{10}$ e $Pt_{pc}/Ir_{10}/Pt_{10}$ respectivamente (Figura 4.3). Contudo, este comportamento não foi observado para a formação de ácido acético, onde sua menor produção foi obtida para eletrodos MM $Pt_{pc}/Ir_{1.3}/Pt_{1.3}$ (Figura 4.26). Isto evidencia a seletividade dos eletrodos MM para a produção de outros intermediários de reação, tais como acetaldeído, CO_L e CO_2 .

A relação entre produção de CO_L e CO_2 pode ser observada na Figura 4.27.

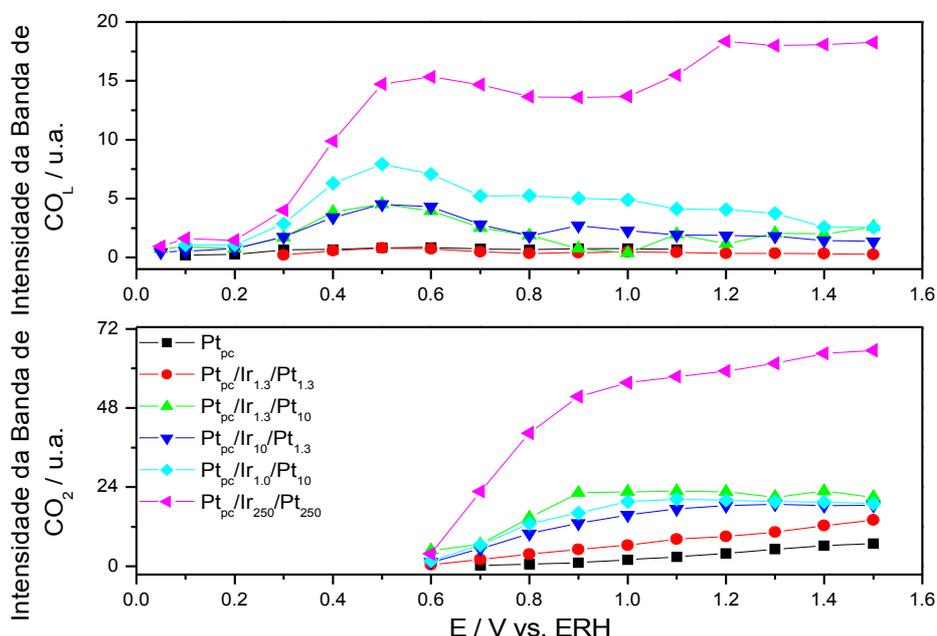


Figura 4.27 - Intensidade integrada da bandas de CO_L e CO_2 durante eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $HClO_4$ sobre eletrodos Pt_{pc} e MM $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$. $E_{ads} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05 \text{ V}$.

É possível observar a menor produção de CO_2 sobre eletrodos Pt_{pc} e que estes

iniciam a produção de CO_2 100mV mais positivo comparados com eletrodos MM, o que evidencia sua menor atividade electrocatalítica. A maior atividade electrocatalítica do eletrodos MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{1.3}/\text{Pt}_{10}$ sobre a electrooxidação de etanol à CO_2 pode ser observada no perfil voltamétrico (Figura 4.3) e na taxa de formação de CO_2 (Figura 4.27). Nota-se ainda na Figura 4.27, uma simultaneidade entre o decaimento da banda de CO_L e o crescimento da banda de CO_2 (em aproximadamente 0,6V), o que indica que o CO_L é um dos intermediários de reação para a formação de CO_2 , como já está amplamente proposto na literatura.

Eletrodos MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{250}/\text{Pt}_{250}$ apresentaram aumento de 960% na produção de CO_2 comparados com Pt_{pc} . Como a produção de ácido acético e acetaldeído não foi observada sobre tais eletrodos, a formação de CO_2 só pode ser obtida via formação de CO_L . Além disso, não foi observado decréscimo significativo na banda de CO_L , a medida que a produção de CO_2 é iniciada, o que esta relacionado com a contínua conversão de CO_L à CO_2 .

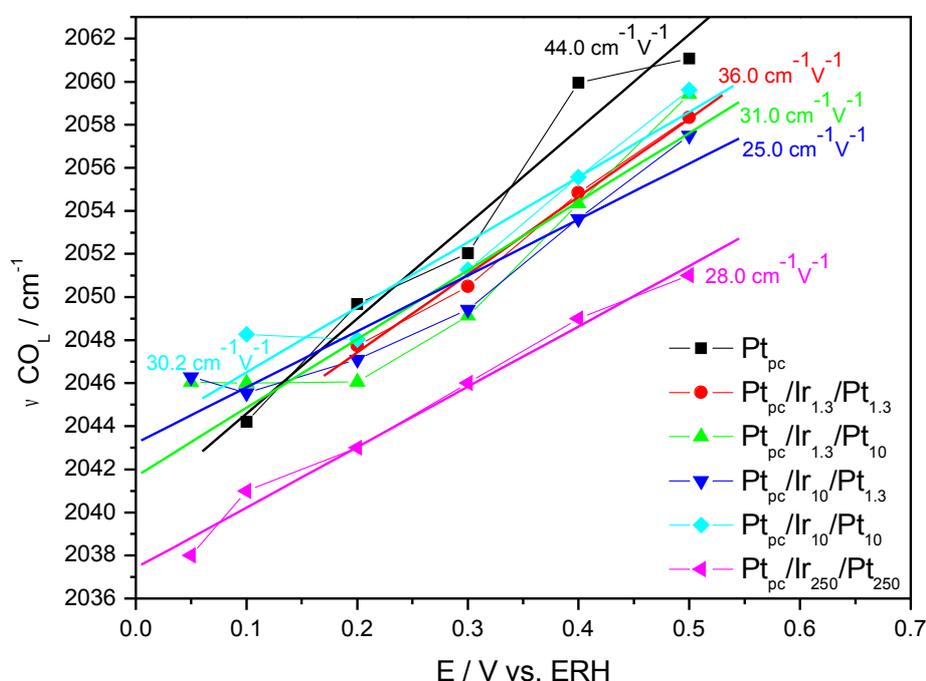


Figura 4.28 - Dependência do centro de banda CO_L com o potencial aplicado sobre Pt_{pc} e MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_x/\text{Pt}_y$. Electrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 . $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05 \text{ V}$.

A Figura 4.28, mostra que até 0,5 V todos os eletrodos MM Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y apresentam valores de inclinação Stark inferiores à Pt_{pc}. Maiores taxas de inclinação estão relacionadas com o deslocamento médio para maiores números de onda. O aumento do centro da banda para número de onda (ν) leva a concluir que ocorreu um aumento no valor médio de energia. Maiores valores de energia, podem estar relacionados com possível aumento na energia de ligação Pt_{pc}-CO_L, resultando, portanto, na maior dificuldade de eletrooxidação da espécie CO_L adsorvida.

O modelo mais simples para os deslocamentos de frequência da molécula de CO_L assume a dependência da frequência em função do recobrimento e potencial, de acordo com a Equação 5.2:

$$\frac{d\nu}{dE} = \left(\frac{\partial \nu}{\partial E} \right)_{\theta} + \left(\frac{\partial \nu}{\partial \theta} \right)_{E} \left(\frac{\partial \theta}{\partial E} \right) \quad \text{Eq. 5.2}$$

onde θ é o grau de recobrimento superficial, E o potencial e ν a frequência. Portanto, $(d\nu/dE)_{\theta}$ pode ser interpretado como o deslocamento da frequência relacionado ao efeito eletroquímico Stark Tuning, ou ainda, relacionado com a retro-doação de elétrons da superfície metálica para os orbitais $2\pi^*$ da molécula de CO. Seu valor é positivo para baixos valores de potenciais com o aumento do sobrepotencial; $(d\nu/d\theta)_{E}$ é a contribuição do acoplamento dipolo-dipolo, o qual é positivo com o aumento de θ , e $d\theta/dE$ é a contribuição do recobrimento, o qual pode ser positivo ou negativo com o aumento de E . Portanto, para a Figura 4.28, a região compreendida aproximadamente de 0,05-0,5 V e de constante recobrimento $d\nu/dE$ para a espécie CO_L estudada apresenta valores de inclinações Stark em média compreendidos de 25-44 cm⁻¹V⁻¹. Os valores positivos podem ser interpretados a luz da predominância do termo $(d\nu/d\theta)_{E}$, que sugere um alto grau de recobrimento e uma forte quimissorção.

Eiswirth et al.^[146] estudaram a adsorção de CO sobre Pt(111), Ru e PtRu (50:50). Os autores encontraram inclinações Stark de 28,0cm⁻¹V⁻¹, 52,0cm⁻¹V⁻¹ e

$32,0\text{cm}^{-1}\text{V}^{-1}$ para a região de sobrepotencial compreendida entre 0,1-0,5V. Segundo os autores, maiores valores encontrados para as inclinações Stark estão relacionadas com o overlap mais efetivos da banda d e consequente retro-doação $\text{Pt}_{\text{pc}}\text{-CO}_L$, como aqueles observados na Figura 4.28. O deslocamento do centro de banda para menores frequências (para o vermelho) indica um rápido decréscimo das interações laterais, isto é, a eletrooxidação das espécies de CO_L provavelmente ocorre com formação de uma estrutura superficial que minimize a interação $\text{CO}_L\text{-CO}_L$, como observado para eletrodos MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{250}/\text{Pt}_{250}$. Em contra partida, quando o centro de banda se desloca para maiores frequências (para o azul) é um indicativo de que a eletrooxidação de CO_L ocorre preferencialmente nas bordas e defeitos; onde o recobrimento superficial destas espécies é maior.

Curiosamente, os eletrodos MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{1.3}/\text{Pt}_{10}$, $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{10}/\text{Pt}_{1.3}$ e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{10}/\text{Pt}_{10}$ apresentam um decréscimo inicial no centro de banda compreendido entre 0,05-0,2V. Vielstich et al.^[147] observaram este comportamento e o correlacionaram com a co-adsorção de CO_L e O. Os autores observaram valores para a energia de dessorção de CO próximos de 140 kJ mol^{-1} e 107 kJ mol^{-1} na ausência e presença de O ($\theta_{\text{O}} = 0,5$) respectivamente. A adsorção de espécies eletronegativas, tais como O, causa um decréscimo de elétrons sobre a superfície metálica e, conseqüentemente, diminui a retro-doação metal- π^* . A consequência deste efeito é o enfraquecimento da ligação metal- CO_L e o fortalecimento da ligação C-O, o que é refletido no posterior aumento ν_{CO} entre 0,2-0,5V.

Uma maneira eficaz de se analisar a taxa de ácido acético formado durante a varredura anódica, é se obter o quociente entre intensidade integrada da banda de CO_2 e ácido acético em cada sobrepotencial, como mostrado na Figura 4.29.

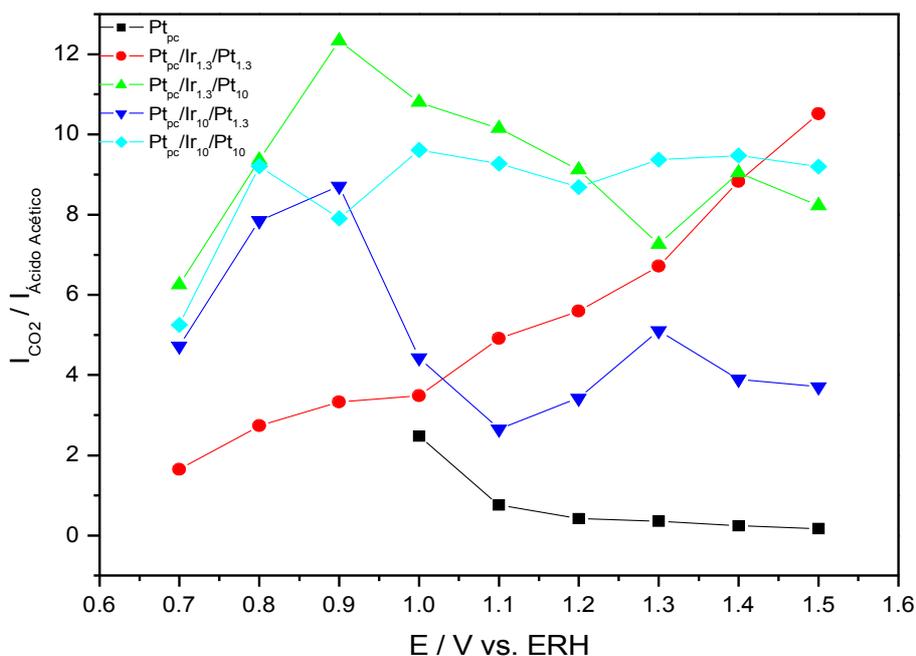


Figura 4.29 – Razão da intensidade integrada CO₂/ácido acético sobre eletrodos MM Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y e Pt_{pc}. 0,5 mol L⁻¹ etanol + 0,1 mol L⁻¹ HClO₄. T = 23°C.

O eletrodo que apresentou melhor eficiência, ou seja, maior conversão de etanol à CO₂ (minimizando portanto, o teor de ácido acético produzido) foi a composição de MM Pt_{pc}/Ir_{1,3}/Pt₁₀ que é o mesmo eletrodo MM que apresentou maior densidade de corrente para a eletrooxidação de etanol (Figura 4.3). Por outro lado, sobre Pt_{pc} é observado apenas um decréscimo na taxa $I_{CO_2}/I_{\text{ácido acético}}$, o que indica uma contínua produção de ácido acético.

É interessante observar na Figura 4.29 como as modificações estruturais/eletrônicas das MM afetam a seletividade destes. Exceto para a composição MM Pt_{pc}/Ir_{1,3}/Pt_{1,3}, todos os outros eletrodos MM apresentaram incremento na produção de CO₂ seguido em um decréscimo em aproximadamente 0,9V; potencial onde a produção de ácido acético é iniciada. Por outro lado, eletrodos MM Pt_{pc}/Ir_{1,3}/Pt_{1,3} apresentaram um contínuo aumento na taxa $I_{CO_2}/I_{\text{ácido acético}}$, ou seja, um contínuo decréscimo na produção de ácido acético.

4.6 – Estudo do efeito das espessuras das multicamadas metálicas de Ir e Pt sobre a formação de CO₂ utilizando planejamento fatorial 2².

A técnica de planejamento fatorial é muito importante, uma vez que com esta é possível mensurar a importância de cada efeito separadamente e suas interações sobre determinada resposta. Para o caso dos eletrodos MM Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y, a intensidade integrada da banda de CO₂ observada na Figura 4.27 foi utilizada como resposta para se mensurar a importância dos efeitos: *i*) espessura das monocamadas de Ir (1,3 ou 10ML) e *ii*) espessura das monocamadas de Pt (1,3 ou 10ML). Neste sentido, a Tabela 4.3 demonstra o planejamento fatorial 2² proposto.

Tabela 4.3 - Níveis e variáveis utilizados na preparação do planejamento fatorial 2² para o estudo da formação de CO₂ sobre eletrodos MM.

Variáveis	Níveis	
	(-)	(+)
Ir _{ML}	1,3	10
Pt _{ML}	1,3	10

Em um planejamento fatorial 2², um total de 4 experimentos devem ser realizados através da permutação das variáveis e seus níveis. A Tabela 4.4 mostra os experimentos com seus respectivos níveis frente cada variável.

Tabela 4.4 - Permutação entre os níveis das variáveis a serem estudadas no planejamento 2² e enumeração dos experimentos necessários.

Experimento	Ir _{ML}	Pt _{ML}
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

A melhor maneira de interpretar o efeito das duas variáveis estudadas ($I_{r_{ML}}$ e Pt_{ML}) 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 2^2 é mostrada na Figura 4.30. Nesta, as 4 respostas (banda integrada de CO_2) ocupam os vértices do quadro individualmente. O quadro é constituído de tal forma que cada eixo seja uma variável estudada em seus respectivos níveis.

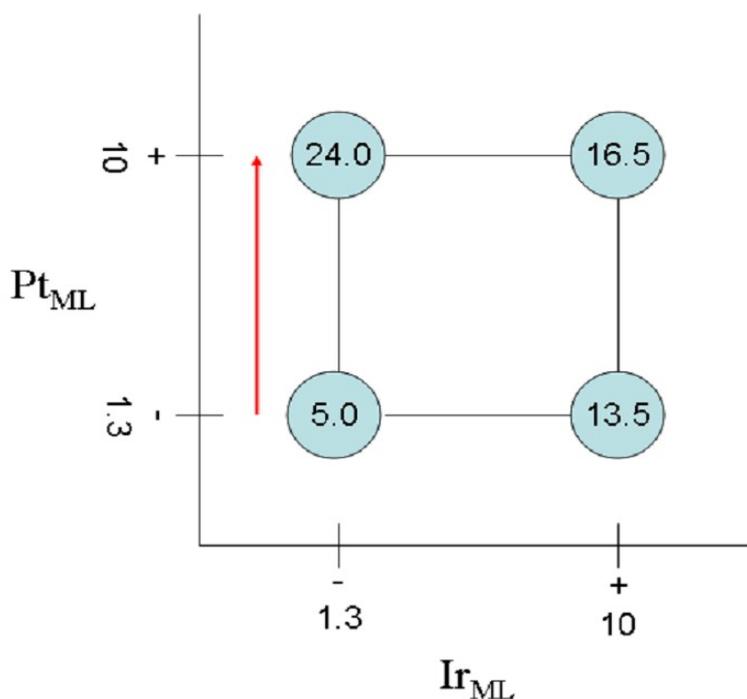


Figura 4.30 - Diagrama para interpretação dos resultados obtidos no planejamento fatorial 2^2 . As respostas no vértice do quadro representam os valores das intensidades integradas da banda de CO_2 dos eletrodos MM Ptpc/ $I_{r_{ML}}$ / Pt_{ML} .

Observa-se, que de modo geral, independente da composição $I_{r_{ML}}$ todos os valores aumentaram quando a variável Pt_{ML} foi analisada no seu nível superior (10ML).

Nota-se então, que a menor taxa de conversão de etanol à CO_2 corresponde ao experimento 1 (--) e a maior delas é obtida nos níveis (-+); o que corresponde ao experimento 3, como indicado na seta vermelha na Figura 4.30.

A média dos efeitos principais e de interação podem ser vistos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 e seus erros padrão em (%).

Média	14,64 ± 0,035
Efeitos Principais	
1 (Ir _{ML})	0,313 ± 0,07
2 (Pt _{ML})	11,04 ± 0,07
Interação de 2 Efeitos	
1 2	-7,88 ± 0,07

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:

$$t_{8 \times} E_{P. E.} = 2,776 \times 0,07 = 0,1943$$

Aplicando esse critério aos valores da Tabela 4.5, conclui-se que o efeito mais significativo estudado para a conversão de etanol à CO₂ para eletrodos MM Pt_{pc}/Ir_{ML}/Pt_{ML} é a espessura da camada externa de Pt (Pt_{ML}).

Como descrito acima, o efeito mais significativo para o planejamento fatorial proposto foi a espessura da ML de Pt_{ML}. Este fato está de acordo com o trabalho de Gutierrez et al.^[57]. Neste, os autores eletrodepositaram até 10 ML de Pt sobre Au e o perfil eletrocatalítico analisado foi o *stripping* de CO. Os autores observaram deslocamento de pico de até 170mV para potenciais mais negativos e aumento na carga relacionada a oxidação de CO comparando os eletrodos Au_{pc}/Pt_{1.0} e Au_{pc}/Pt₁₀ respectivamente. Neste caso, os autores atribuíram as alterações eletrocatalíticas devido as distintas estruturas cristalinas do Au e Pt e aumento na densidade de sítios ativos (steps e kinks).

CAPÍTULO V

ESTUDO SOBRE A ELETROOXIDAÇÃO DE ETANOL SOBRE ELETRODOS MONOCAMADAS DE LIGAS $Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1,5ML}$

5 – Estudo das ligas $Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1,5ML}$

5.1 – Caracterização eletroquímica de ligas $Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1,5ML}$ e eletrooxidação de CO_{ads} e etanol

Ligas compostas por monocamadas metálicas são um interessante sistema a ser estudado, uma vez que pode-se facilmente modular propriedades que afetam diretamente a eletrocatalise, tais como: *i*) efeito ligante, *ii*) ensemble geométrico (o qual acarreta tensões compressivas ou extensivas) e *iii*) mecanismo bifuncional.

Írídio é conhecido por ser um dos metais de transição mais estáveis^[148]. Sua atividade para redução de oxigênio é aumentada significativamente quando encontrado na forma de ligas juntamente com Co ^[149] ou Pt ^[150]. No intuito de se modificar a composição superficial das monocamadas, alterando portanto suas propriedades estruturais/eletrônicas, três composições de aproximadamente 1,5 monocamadas (calculadas pela carga eletrodepositada) foram preparadas: $Pt_{pc}/(Pt_1Ir_1)_{1,5ML}$, $Pt_{pc}/(Pt_1Ir_9)_{1,5ML}$ e $Pt_{pc}/(Pt_9Ir_1)_{1,5ML}$. O perfil voltamétrico destes eletrodos é mostrado na Figura 5.1.

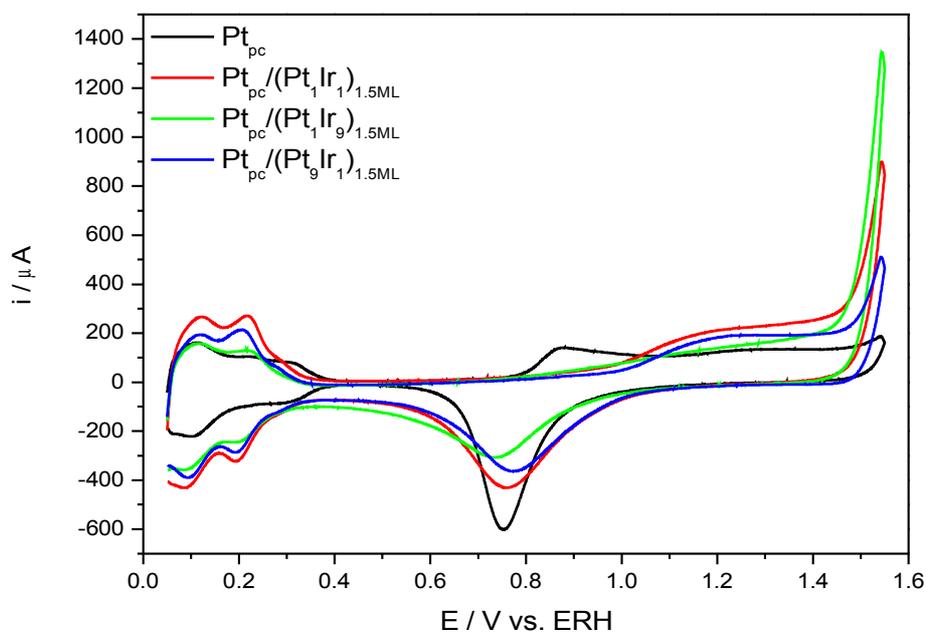


Figura 5.1 – Perfil eletroquímico das ligas ML $Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1,5ML}$ e Pt_{pc} em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$.

Os perfis eletroquímicos das ligas Pt_xIr_y estão de acordo com aqueles apresentados na literatura^[151]. É possível observar sobre eletrodos ML uma pobre definição dos processos de dessorção/adsorção de hidrogênio característicos de eletrodos Pt_{pc} e que ML com maior teor de Ir em sua composição ($Pt_{pc}/(Pt_1Ir_9)_{1,5ML}$) apresentam menor pico redução de Pt e maior evolução de oxigênio.

O estudo do *stripping* de CO_{ads} é fundamental quando se trabalha com eletrodos do tipo ligas, uma vez que os valores das áreas eletroquímicas não podem ser obtidas através da integração da região de hidrogênio (como no caso de Pt_{pc}). O perfil eletroquímico para *stripping* de CO_{ads} sobre eletrodos Pt_{pc} e ML $Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1,5ML}$ é mostrado na Figura 5.2.

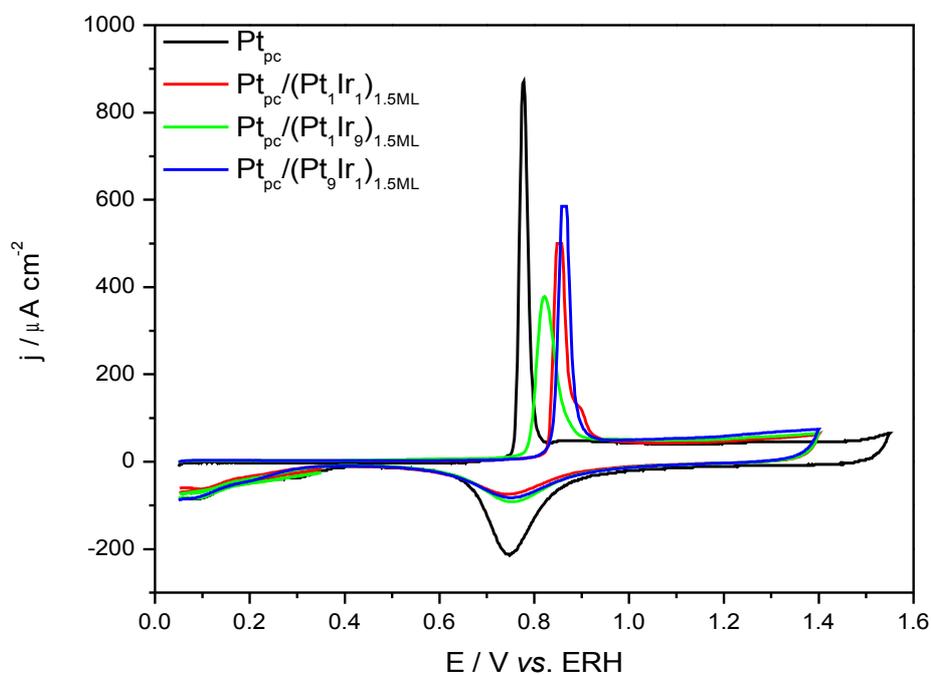


Figura 5.2 – Stripping de CO_{ads} para eletrodos ML de $Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1,5ML}$ e Pt_{pc} em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$.

A Figura 5.2 mostra que as correntes anódicas relativas a oxidação do CO se iniciam em aproximadamente 0,8V, definindo assim um pico de oxidação característico do consumo das espécies CO_{ads} sobre a superfície metálica. A carga relativa a integração destas curvas foi utilizada para normalização futura de testes eletrocatalíticos envolvendo eletrooxidação de etanol.

Como as moléculas de CO estão adsorvidas sobre as superfícies metálicas, nenhuma corrente anódica para a dessorção de hidrogênio pode ser observada. As correntes para eletrooxidação de CO_{ads} sobre ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_x\text{Ir}_y)_{1,5\text{ML}}$ ocorrem relativamente próximas e no máximo 75 mV mais positiva para o caso de ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_9\text{Ir}_1)_{1,5\text{ML}}$. Embora a molécula de CO_{ads} atue como “sonda eletroquímica” sobre superfícies bimetálicas, a presença de Ir sobre a superfície das ligas pode levar a formação de IrO_x diminuindo portanto a atividade eletrocatalítica para a eletrooxidação de CO_{ads} . Para o caso do Ru, cujo comportamento é muito semelhante ao Ir, segundo Vielstich et al.^[152,153], a formação de RuO_2 e RuO_3 por oxidação da superfície, o que causaria uma perda da atividade eletrocatalítica do catalisador PtRu, pois estas espécies não são ativas como doadores de oxigênio para oxidação de CO_{ads} .

A estimativa da área eletroativa calculada através do *stripping* de CO apresenta alguns erros intrínsecos, tais como: CO adsorver preferencialmente sobre sítio de Pt, a dissolução do segundo metal e a formação de óxidos. Sendo assim, a normalização dos valores de corrente é um método eficaz na análise da atividade eletrocatalítica, uma vez que este procedimento “não mascara” valores de corrente. A eletrooxidação normalizada de etanol sobre eletrodos ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_x\text{Ir}_y)_{1,5\text{ML}}$ é mostrada na Figura 5.3.

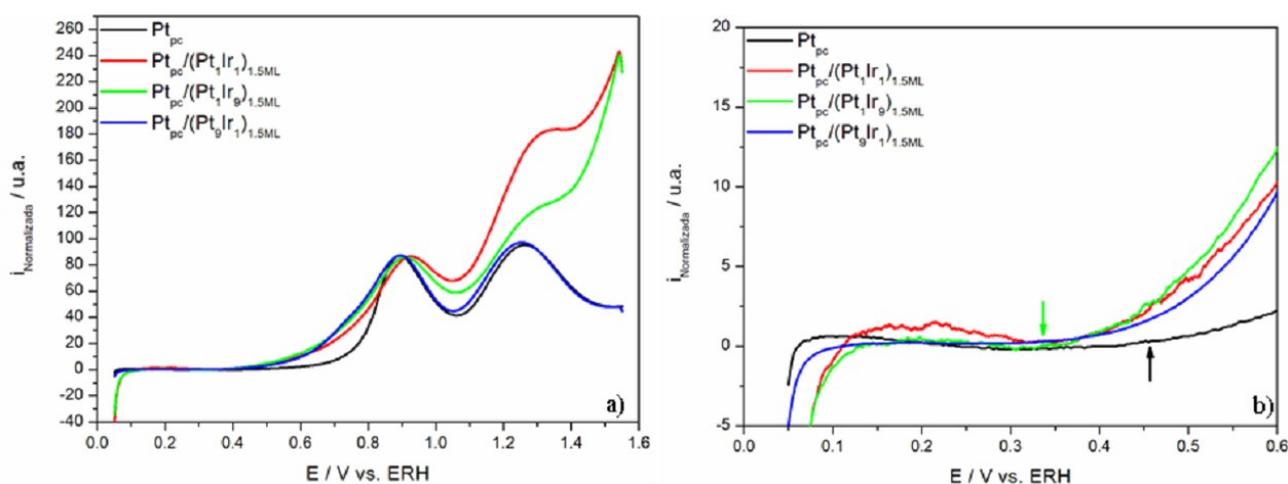


Figura 5.3 - Perfil eletroquímico normalizado no potencial de pico 0,9V para a eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 sobre eletrodos ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_x\text{Ir}_y)_{1,5\text{ML}}$ e Pt_{pc} . $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$.

Na Figura 5.3a é possível observar que eletrodos ML que apresentam maior recobrimento superficial de Ir, exibem incremento de corrente anódica devido ao desprendimento de oxigênio sobre Ir. Assim como Ru, Rh e outros, Ir apresentam atividade oxifílica na quebra de moléculas de água e formação de espécies OH em sobrepotenciais inferiores à Pt_{pc} . Esta poderia ser uma explicação para o fato dos eletrodos com maior teor de Ir em sua composição (ML $Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1,5ML}$) apresentarem o início do processo de eletrooxidação deslocados 120mV para valores mais catódicos comparados com Pt_{pc} .

5.2 – Estudo espectroscópico da eletrooxidação de etanol utilizando FTIRRAS *in situ* sobre eletrodos monocamadas metálicas $Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1,5ML}$

A eletrooxidação de etanol também foi estudada sobre eletrodos ML $Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1,5ML}$ utilizando FTIRRAS *in situ*. A Figura 5.4 apresenta os espectros coletados.

Como já descrito anteriormente, todos os espectros apresentam bandas características de CO_2 ($2340cm^{-1}$), CO_L ($2050cm^{-1}$), bandas com baixa intensidade referentes à $C=O$ ($1710cm^{-1}$) sobre eletrodos ML e ácido acético ($1280cm^{-1}$).

A maior atividade eletrocatalítica dos eletrodos ML $Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1,5ML}$ em relação à Pt_{pc} pode ser melhor evidenciada, através da adsorção dissociativa do etanol e formação de CO_L no potencial de referência após 5 minutos de polarização constante; como mostrado na Figura 5.5.

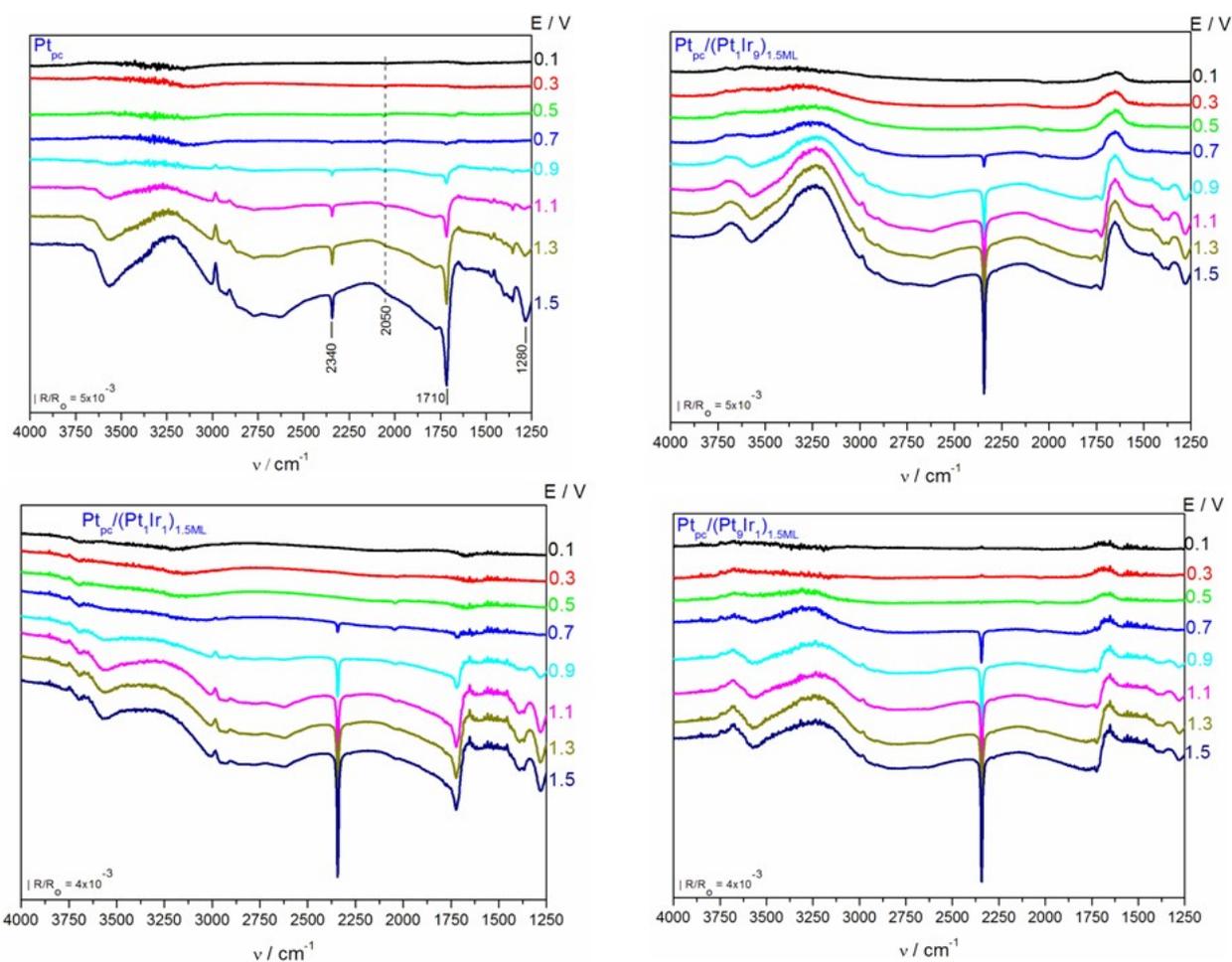


Figura 5.4 - Espectros de infravermelho para a oxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 sobre eletrodos Pt_{pc} e ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_x\text{Ir}_y)_{1,5\text{ML}}$. $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05 \text{ V}$.

A Figura 5.5 mostra que mesmo no potencial de referência ($0,05\text{V}$), os eletrodos ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_x\text{Ir}_y)_{1,5\text{ML}}$ apresentam bandas significativas referentes à CO_L . Por outro lado, nenhuma banda pode ser observada para Pt_{pc} .

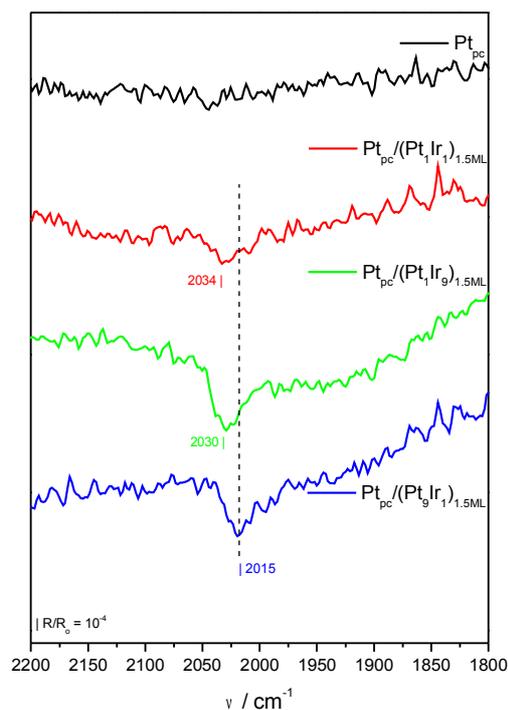


Figura 5.5 – Deslocamento do centro de banda para CO_L sobre eletrodos Pt_{pc} e ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_x\text{Ir}_y)_{1.5\text{ML}}$. $E_{\text{ads}} = 0,05$ V. Resolução: $4,0$ cm^{-1} . $T=23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05$ V. $t_{\text{ads}} = 5,0$ minutos.

Embora Pt e Ir apresentem estruturas cristalinas semelhantes (Figura 3.1), pequenas variações nos parâmetros cristalinos e eletrônicos remetem a mudanças eletrocatalíticas significativas. De fato, a reatividade da Pt pode ser controlada significativamente através da formação de uma liga com outro metal. Norskov et al. [154] observaram que a formação de ligas de Pt com Ru acarreta um decréscimo no centro de banda d , o que leva a um enfraquecimento da ligação $\text{Pt-CO}_{\text{ads}}$. Segundo o autor [155], o centro de banda d é deslocado no sentido do nível de Fermi para stress que relaxem a rede cristalina e no sentido oposto (ocorrendo um alargamento de banda d) para stress que comprima esta rede cristalina. Analisando a Figura 5.5, é possível observar que eletrodos ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_9\text{Ir}_1)_{1,5\text{ML}}$ apresentaram maior queda para o vermelho para o centro da banda CO_L (2015cm^{-1}) comparado com $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_1\text{Ir}_1)_{1,5\text{ML}}$ (2034cm^{-1}). Como a ligação Pt-CO_L é mais fraca sobre eletrodos ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_9\text{Ir}_1)_{1,5\text{ML}}$, provavelmente estes apresentaram decréscimo e alargamento no centro da banda d devido a presença de stress compressivo na rede cristalina Pt-Ir. Esta premissa para os

eletrodos ML $Pt_{pc}/(Pt_9Ir_1)_{1,5ML}$ está de acordo com estudos realizados por Koper et al. [46] utilizando cálculos DFT. Os autores observaram que a interação de átomos de Pt com Ir acarreta um decréscimo da distância Pt-Pt de 2,82Å (Pt 111) para 2,74Å, acarretando portanto, stress de rede compressivo.

5.2.1 – Análise dos produtos de reação durante a eletrooxidação de etanol utilizando FTIRRAS *in situ* sobre eletrodos monocamadas metálicas $Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1,5ML}$

Na Figura 5.4 pode-se observar que eletrodos ML $Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1,5ML}$ apresentaram pequena banda relacionada a grupo carbonila C=O (1710cm^{-1}). Conseqüentemente, pode ser observado também fracas bandas de ácido acético, indicando que eletrodos ML $Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1,5ML}$ convertem com maior rendimento etanol diretamente à CO_2 . A produção de ácido acético é mostrada na Figura 5.6.

Pode-se observar na Figura 5.6, que em relação a eletrodos ML $Pt_{pc}/(Pt_9Ir_1)_{1,5ML}$ a produção de ácido acético aumentou 415% para eletrodos Pt_{pc} à 1,5V além disso, a produção de ácido acético teve início 200mV mais catódica comparada com Pt_{pc} . Uma característica interessante a ser mencionada, é que todos os eletrodos ML apresentam certa saturação na produção de ácido acético próximas de 1,0V; acarretando portanto, maiores rendimentos na produção de CO_2 . Por outro lado, eletrodos de Pt_{pc} apresentaram aumento contínuo na produção de ácido acético, o que reflete na sua baixa atividade eletrocatalítica na eletrooxidação de etanol à CO_2 .

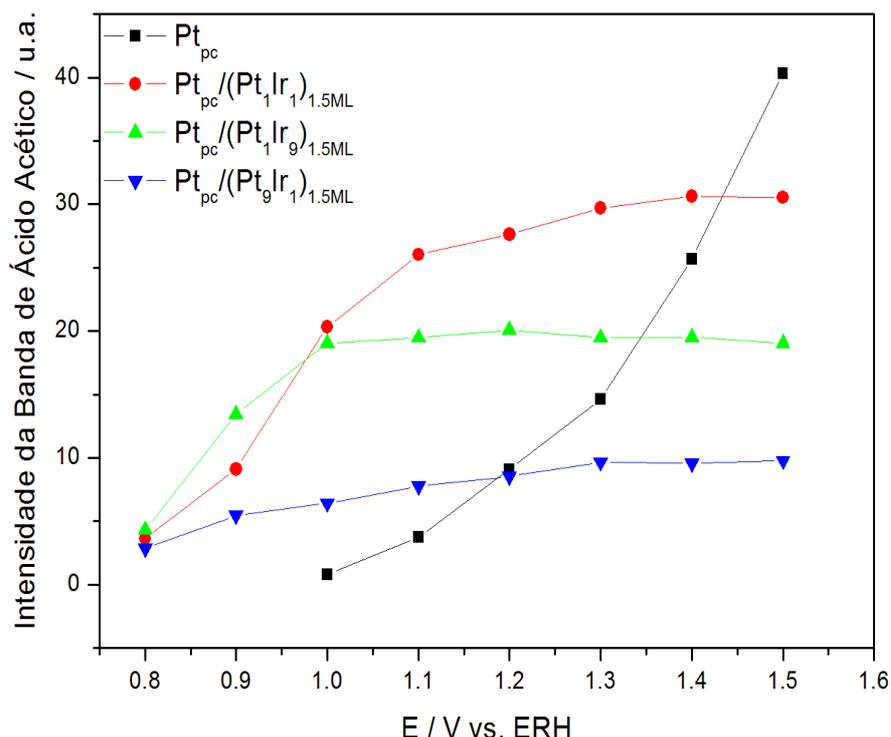


Figura 5.6 - Intensidade integrada da banda de ácido acético durante eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 sobre eletrodos Pt_{pc} e ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_x\text{Ir}_y)_{1.5\text{ML}}$. $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05 \text{ V}$.

Menores taxas de produção de ácido acético remetem maiores rendimentos na eletrooxidação direta de etanol à CO_2 ; e esta apresenta um máximo para eletrodos ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_9\text{Ir}_1)_{1.5\text{ML}}$, como visto na Figura 5.7. Tal eletrodo apresentou incremento na formação de CO_2 de aproximadamente 510% comparados com Pt_{pc} . Além disso, ainda comparados à Pt_{pc} , eletrodos ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_9\text{Ir}_1)_{1.5\text{ML}}$ apresentaram início para a produção de CO_2 200mV deslocados para valores catódicos.

Correlato aos eletrodos MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_x/\text{Pt}_y$, o início da produção de CO_2 sobre eletrodos ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_x\text{Ir}_y)_{1.5\text{ML}}$ tem início em aproximadamente 0,6V; potencial no qual a taxa de produção de CO_L apresenta máxima intensidade. Após este potencial, a intensidade da banda CO_L tende a diminuir, ao passo que, a intensidade da banda de CO_2 apresenta contínuo aumento. Tal fato evidencia que, nem todo o CO_2 é provido da espécie CO_L .

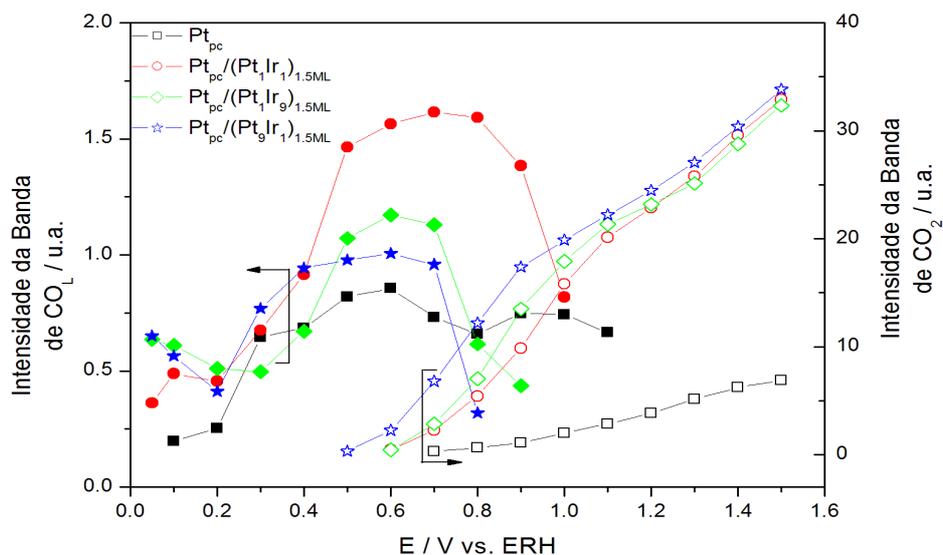


Figura 5.7 - Intensidade integrada da bandas de CO_L e CO_2 durante eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 sobre eletrodos Pt_{pc} e ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_x\text{Ir}_y)_{1.5\text{ML}}$. $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05 \text{ V}$.

Na Figura 5.8 é possível observar que todos os eletrodos ML apresentaram centro de banda CO_L deslocados para o vermelho em relação à Pt_{pc} .

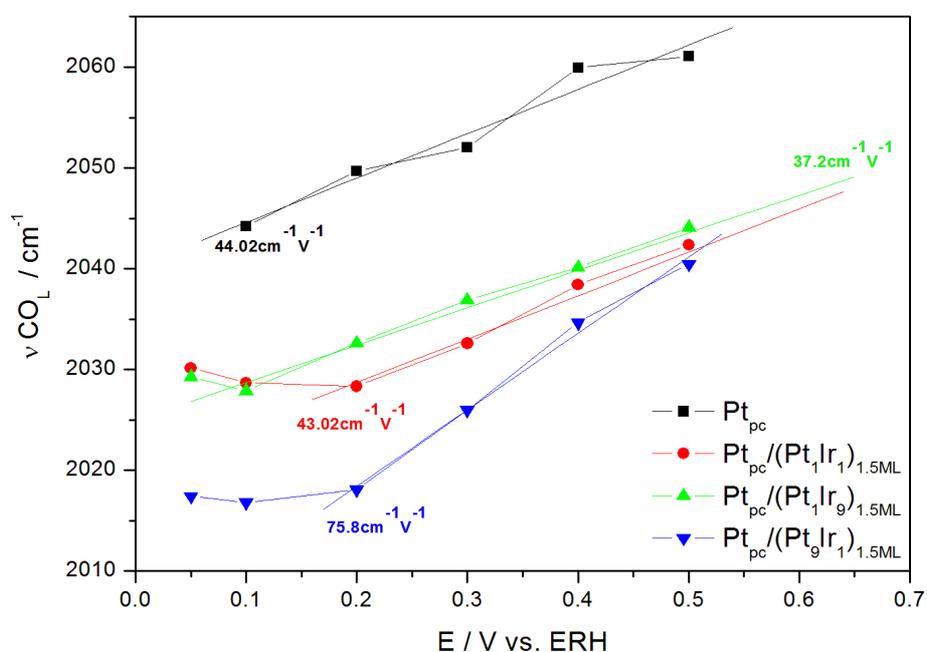


Figura 5.8 - Dependência do centro de banda CO_L com o potencial aplicado sobre Pt_{pc} e ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_x\text{Ir}_y)_{1.5\text{ML}}$. Eletrooxidação de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ etanol + $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HClO_4 . $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T=23^\circ\text{C}$. Referência: $0,05 \text{ V}$.

O maior deslocamento para o vermelho para o centro da banda CO_L , foi observado para o eletrodo ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_9\text{Ir}_1)_{1.5\text{ML}}$. Tal fato pode estar relacionado com o stress compressivo da rede cristalina Pt-Ir (discutido anteriormente), enfraquecendo portando a ligação Pt- CO_L .

É importante observar que inicialmente, todos os eletrodos ML apresentaram decréscimo inicial do número de onda com o incremento do potencial (0,05-0,2V). Como já discutido anteriormente, este comportamento está relacionado com a co-adsorção de CO_L e espécies oxigenadas. Para o presente grupo de eletrodos ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_x\text{Ir}_y)_{1.5\text{ML}}$, tais espécies oxigenadas podem ser oriundas da formação de IrO_x sobre a superfície metálica.

Deve-se ressaltar que, embora as soluções estoque para eletrodeposição contivessem razões atômicas 1:1, 1:9 e 9:1 Pt:Ir, não necessariamente a composição metálica superficial apresentou esta composição. Para tal é necessário um estudo sistemático envolvendo a eletrodeposição destas ligas utilizando técnicas *in situ* tal como EQCM e XPS.

Sumarizando a atividade electrocatalítica em converter etanol à CO_2 , a Figura 5.9 mostra a razão $I_{\text{CO}_2} / I_{\text{ácido acético}}$ para os eletrodos MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_x/\text{Pt}_y$ e ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_x\text{Ir}_y)_{1.5\text{ML}}$ comparados com Pt_{pc} .

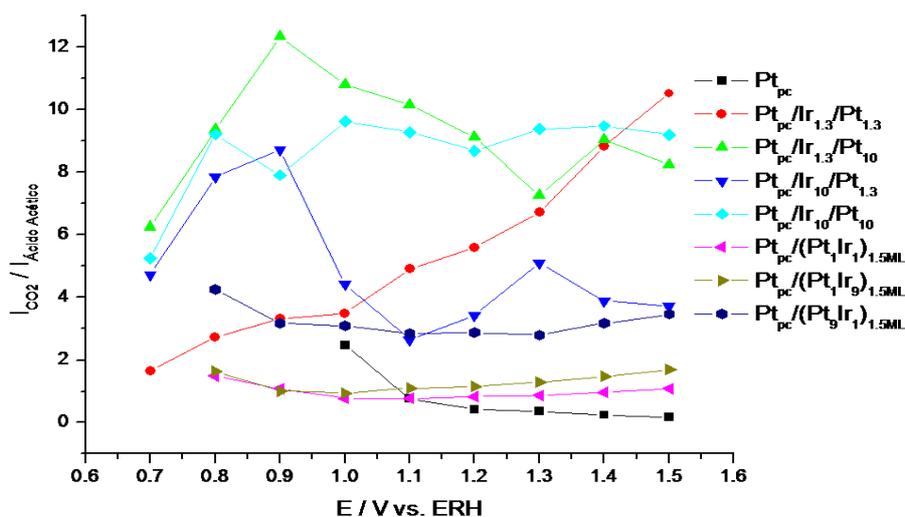


Figura 5.9 - Razão da intensidade integrada CO_2 /ácido acético sobre eletrodos ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_x\text{Ir}_y)_{1.5\text{ML}}$ e Pt_{pc} . 0,5 mol L^{-1} etanol + 0,1 mol L^{-1} HClO_4 . $T = 23^\circ\text{C}$.

Fica claro na Figura 5.9, que a conversão de etanol à CO_2 sobre eletrodo ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_9\text{Ir}_1)_{1.5\text{ML}}$ apresenta incremento de aproximadamente 15 vezes em relação à Pt_{pc} . Contudo, todos os eletrodos ML $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_x\text{Ir}_y)_{1.5\text{ML}}$ apresentaram decréscimo nesta conversão comparados com MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_x/\text{Pt}_y$. Evidenciando portanto, a maior atividade electrocatalítica para electrooxidação de etanol dos eletrodos MM em relação à ML e Pt_{pc} .

CAPÍTULO VI

6 - CONCLUSÕES

Com base nas informações obtidas por técnicas eletroquímicas e através da análise dos espectros de FTIR “*in situ*”, pode-se chegar às seguintes conclusões para a eletrooxidação de etanol em meio de ácido perclórico sobre eletrodos nanoestruturados de multicamadas metálicas $P_{pc}/Ir_x/Pt_y$ comparados com Pt_{pc} :

Eletrodos de Pt_{pc} apresentam baixa atividade para a eletrooxidação de etanol. Também, nenhum processo acoplado em 0,7-0,8 V pode ser observado nas curvas de voltametria cíclicas. O onset de eletrooxidação de etanol é aproximadamente 0,5 V; e este valor é superior a qualquer composição de eletrodos MM. Intensas bandas de acetaldeído, ácido acético bem como bandas relacionadas à carbonila foram observadas. A baixa atividade eletrocatalítica destes eletrodos pode ser evidenciada na não adsorção dissociativa de etanol no potencial de referencia (0,05 V).

O aumento da atividade eletrocatalítica para os eletrodos MM $P_{pc}/Ir_x/Pt_y$ pode ser observada na natureza bipolar da banda de CO_2 . A formação de acetaldeído, ácido acético, CO_L e CO_2 é função intrínseca da composição e ordenamento das camadas metálicas. Isto se deve ao denominado efeito eletrônico, no qual a existência de uma intra camada metálica é capaz de modular as propriedades eletrônicas da Pt, de tal modo que a interação Pt-adsorvato é enfraquecida, resultando assim em uma menor barreira energética na oxidação dos adsorvatos; principalmente CO_L e H_2O . A mudança da energia de adsorção de água pode ser evidenciada pelo processo acoplado em 0,7-0,8 V nas curvas voltamétricas e na análise das bandas de água nos espectros de FTIR “*in situ*”.

Eletrodos MM $P_{pc}/Ir_{250}/Pt_{250}$ apresentaram notória atividade eletrocatalítica na quebra da ligação C-C do etanol, com incremento na produção total e direta do etanol a CO_2 de aproximadamente 960%.

Assim, os esquemas de reação propostos para o eletrodo MM P_{pc}/Ir₂₅₀/Pt₂₅₀ sugerem as seguintes vias de eletrooxidação do etanol: adsorção da espécie orgânica, posterior e contínua desidrogenação, formação de CO_L com posterior formação de CO₂ como produto de reação.

CAPÍTULO VII

7 – SUGESTÕES PARA FUTURAS ETAPAS

* Realizar medidas de XPS sobre eletrodos $Pt_{pc}/Ir/Pt$ e $Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1.5ML}$ para averiguação da real composição superficial.

* Simulações computacionais utilizando métodos DFT para correlação teórica entre o stress compressivo, extensivo e centro de banda d (ϵ_d) sobre o sistema MM $Pt_{pc}/Ir_{ML}/Pt_{ML}$ e $Pt_{pc}/(Pt_xIr_y)_{1.5ML}$ com os respectivos dados experimentais espectroscópicos.

* Eletrodeposição de metais ferromagnéticos, tal como Co, na camada intermediária e submeter tais eletrodos MM ($Pt_{pc}/Co_{ML}/Pt_{ML}$) com diferentes espessuras a aplicação de campo magnético em diferentes orientações. Registrar as curvas de eletrooxidação de etanol com a presença e ausência de campo magnético.

CAPÍTULO VIII

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells: fundamentals, technology, applications*. Chechester: John Wiley 3 (2003) 449.
- [2] M Watanabe, S. Motoo, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 60 (1975) 275.
- [3] H. A. Radmilovic, P. N. Gasteiger, J. Ross, *Journal of Catalysis* 154 (1995) 96.
- [4] H. Zhang, Y. Wang, E. S. Fachini, C. R. Cabrera, *Electrochemistry Solid State Letter* 2 (1999) 437.
- [5] Y. Ishikawa, M. S. Liao, C. R. Cabrera, *Surface Science* 66 (2000) 463.
- [6] P. K. Shen, A C. C. Tseung, *Journal of Electrochemistry Society* 141 (1994) 382.
- [7] Y. E. Sung, H. Kin, S. Thomas, A. Wieckowski, R. Liu, H. Iddir, Q. Fan, B. G. Hou, K. L. Ley, E. S. Smotkin, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 3518.
- [8] K. W. Park, J. H. Choi, B. K. Kwon, S. A. Lee, Y. E. Sung, H. Y. Ha, S. A. Hong, H. Kim, A. Wieckowski, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 1869.
- [9] B. Gurau, R. Viswanathan, R. Liu, T. J. Lafrenz, K. L. Ley, E. S. Smotkin, E. Reddington, A. Sapienza, B. C. Chan, T. E. Mallouk, S. J. Sarangapani, *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 9997.
- [10] A. Lima, C. Countanceau, J. M. Leger, C. Lamy, *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 379.
- [11] M. Gotz, H. Wendt, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 3637.
- [12] J. H. Choi, K. W. Park, B. K. Kwown, Y. E. Sung, *Journal of Electrochemistry Society* 150 (2003) A973.

- [13] W. C. Choi, J. D. Choi, S. I. Woo, *Catalysis Today* 74 (2002) 235.
- [14] G. Hodes, I. Rubinstein, *Physical Electrochemistry: Principles, Methodes and Applications*, Ed. Marcel Dekker 515 (1995).
- [15] B. W. Gregory, J. L. Stickney, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 300 (1991) 543.
- [16] B. W. Gregory, M. L. Norton, J. L. Stickney, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 293 (1990) 85.
- [17] F. Cerdeira, I. Torriani, P. Motisuke, V. Lemos, F. Decker, *Applied Physics* 46 (1998) 107.
- [18] G. Hodes, S. J. Fonash, A. Heller, B. Miller, *Advanced in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Ed. H. Gerisher, J. Wiley & Sons: New York 13 (1985) 113.
- [19] A. M. Kressin, V. V. Doan, J. D. Klein, M. J. Sallor, *Chemistry of Matterials* 3 (1991) 1015.
- [20] D. W. Suggs, I. Villegas, B. W. Gregory, J. L. Stickney, *Journal of Vaccuum Science and Technology A* 10 (1992) 886.
- [21] B. E. Breyfloge, C. J. Hung, M. G. Shunsky, J. A. Switzer, *Journal of Electrochemistry Society* 143 (1996) 2741.
- [22] T. D. Golden, M. G. Shunsky, Y. C. Zhou, R. A. Wanderwerf, J. L. Swtizer, *Chemistry of Matterials* 8 (1996) 2499.
- [23] R. A. Van Leeuwen, C. J. Hung, D. R. Kammler, J. A. Switzer, *Journal of Physical Chemistry B* 99 (1995) 15247.
- [24] T. Wade, J. M. Park, E. G. Garza, C. B. Ross, *Journal of the American Chemistry Society* 114 (1992) 9457.
- [25] T. Wade, C. B. Ross, R. M. Crooks, *Chemistry of Matterials* 9 (1997) 248.

- [26] J. M. Lauerhaas, G. M. Credo, J. L. Heinrich, M. J. Sailor, *Journal of the American Chemical Society* 114 (1992) 1911.
- [27] V. Doan, M. J. Sailor, *Applied Physics Letters* 60 (1992) 619.
- [28] R. P. Cowburn, *Nature Materials* 6 (2007) 255.
- [29] D. J. Eaglesham, M. Cerullo, *Physical Review Letter* 64 (1990) 1943.
- [30] G. Medeiros-Ribeiro, A. M. Bratkovski, T. I. Kamins, D. A. A. Ohlberg, R. S. Williams, *Science* 279 (1998) 353.
- [31] F. Liu, F. Wu, M. G. Lagally, *Chemical Reviews* 97 (1997) 1045.
- [32] W. Blum, *Transactions of American Electrochemistry Society* 40 (1921) 307.
- [33] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*; Academic Press: New York, 2 (1963) 589.
- [34] U. Cohen, F. B. Koch, R. Sard, *Journal of Electrochemistry Society* 138 (1987) 1983.
- [35] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2007/
- [36] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Physical Review B*, 39, 7 (1989) 4829.
- [37] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, *Physical Review Letters*, 61, 21 (1988) 2472.
- [38] G. W. Fernando, *Handbook of Metal Physics: Metallic Multilayers and Their Application. Theory Experiments, and Applications related to Thin Metallic Multilayers*. Ed. Elsevier, Ed. P Misra, 10 ed. Vol. 4 (2008) ISBN: 978-0-444-51703-6.
- [39] J. P. Celis, A. Haseeb, J. R. Roos, *Transactions of the Institute of Metal Finish* 70 (1992) 123.
- [40] S. M. Francis, J. Corneille, D. W. Goodman, M. Bower, *Surface Science* 364 (1996) 30.

- [41] H. E. Hoster, O. B. Alves, M. T. M. Koper, *Chemical Physics and Physical Chemistry* 11, 7 (2010) 1518.
- [42] Z. Peng, H. Yang, *Nano Today* 4 (2009) 143.
- [43] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2559.
- [44] H. Rauscher, T. Hager, T. Diemant, H. Hoster, F. Buaiter de Mongeot, R.J. Behm, *Surface Science* 601 (2007) 4608.
- [45] L.A. Kliber, A.M. El-Aziz, R. Hoyer, D.M. Kolb, *Angewandete Chemie International* 44 (2005) 2080.
- [46] T. E. Shubina, M. T. M. Koper, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3621.
- [47] M. Boudart, *Journal of the American Chemical Society* 74 (1952) 3556.
- [48] D. M. Kolb, *Z. Physik Chem. N.F.* 154 (1987) 179.
- [49] I. Pasti, S. Mentus, *Materials Chemistry and Physics* 116 (2009) 94.
- [50] A. Sarkar, A. Manthiram, *Journal of Physical Chemistry C* 10 (2010) 4752.
- [51] K. Sasaki, J. X. Wang, H. Naohara, N. Marinkovic, K. More, H. Inada, R.R. Adzic, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 2645.
- [52] K. Gong, W. F. Chen, K. Sasaki, D. Su, M. B. Vukmirovic, W. Zhou, E. L. Izzo, C. P. Acosta, P. Hirunsit, P. B. Balbuena, R. R. Adzic, *Journal of Electroanalytical Chemistry, no prelo.*
- [53] M. Shao, K. Sasaki, N. S. Marinkovic, L. Zhang, R. R. Adzic, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 2848.
- [54] M. B. Vukmirovic, J. Zhang, K. Sasaki, A.U. Nilekar, F. Uribe, M. Mavrikakis, R.R. Adzic, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 2257.
- [55] A. kowal, M. Li, M. Shao, K. Sasaki, M.B. Vukmirovik, J. Zhang, N.S. Marinkovic, P. Liu, A.I. Frenkel, R. R. Adzic, *Nature Materials* 8 (2009) 325.

- [56] F. H. B. Lima, E. R. Gonzales, *Applied Catalysis B: Environmental* 79 (2008) 341.
- [57] A. Rincon, M. C. Perez, C. Gutierrez, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 3152.
- [58] S. G. Lemos, R. T. S. Oliveira, M. C. Santos, P. A. P. Nascente, L. O. S. Bulhoes, E. C. Pereira, *Journal of Power Sources* 163 (2007) 695.
- [59] R. T. S. Oliveira, M. C. Santos, L. O. S. Bulhoes, E.C. Pereira, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 569 (2004) 233.
- [60] R. T. S. Oliveira, M. C. Santos, B. G. Marcussi, P. A. P. Nascente, L. O. S. Bulhoes, E.C. Pereira, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 575 (2005) 177.
- [61] R. T. S. Oliveira, M. C. Santos, B.G. Marcussi, S. T. Tanimoto, L. O. S. Bulhoes, E. C. Pereira, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 212.
- [62] R. G. Freitas, E. P. Antunes, E. C. Pereira, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1999.
- [63] R. G. Freitas, E. C. Pereira, *Electrochimica Acta* (2010) no prelo
- [64] G. Blyholder, *Journal of Physical Chemistry*, 68 (1964) 2772.
- [65] B. Hammer, O. H. Nielsen, J. K. Nørskov, *Catalysis Letters* 46 (1997) 31.
- [66] E. Christoffersen, P. Liu, A. Ruban, H. L. Skriver, J. K. Nørskov, *Journal of Catalysis* 199 (2001) 123.
- [67] B. Beden, C. Lamy, N. R. Detacconi, A J. Arvia, *Electrochimica Acta* 35 (1990) 691.
- [68] J. M. Orts, R. Gomez, J. M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 1519.
- [69] J. M. Feliu, J. M. Ortiz, R. Gomez, A. Aldaz, J. Clavilier, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 372 (1994) 265.
- [70] I. Villegas, J. M. Weaver, *Journal of Chemical Physics* 101 (1994) 1648.
- [71] A. M. Funtikov, U. Linke, U. Stimming, R. Vogel, *Surface Science* 324 (1995)

L343.

[72] A. M. Becdelievre, J. Becdelievre, J. Clavilier. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 294 (1990) 97.

[73] S. Malkhandi, A. Bonnefont, K. Krischer, *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 710.

[74] J. Willsau, J. Heitbaum, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 194 (1985) 27.

[75] T. Iwasita, B. Rasch, E. Cattaneo, W. Vielstich, *Electrochimica Acta* 34 (1989) 1073.

[76] L. W. H. Leung, S. C. Chang, J. M. Weaver, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 266 (1989) 317.

[77] T. Iwasita, E. A. Pastor, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 531.

[78] R. Holze, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 246 (1988) 449.

[79] L. W. H. Leung, J. M. Weaver, *Journal of Physical Chemistry* 92 (1988) 4019.

[80] F. C. Simoes, D. M. dos Anjos, F. Vigier, J. M Leger, F. Hahn, C. Coutanceau, E. R. Gonzales, G. Tremiliosi-Filho, A.R. Andrade, P. Olivi, K. B. Kokoh, *Journal of Power Sources* 167 (2007) 1.

[81] M. J. Giz, G. A. Camara, *Journal of Electroanalytical chemistry* 625 (2009) 117.

[82] G. A. Camara, T. Iwasita, *Jounal of Electroanalytical Chemistry* 578 (2005) 315.

[83] L. W. H. Leung, S. C. Chang, J. M. Weaver, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 266 (1989) 317.

[84] H.Wang, Z. Jusys, R. J. Behm, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 6484.

[85] P. A. Christensen, A. Hamnet, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 260 (1989) 347.

[86] S. C. Chang, Y. Ho, J. M. Weaver, *Journal of American Chemical Society* 113

(1991) 9506.

[87] N. P. Lebedeva, G. N. Kryukova, S. V. Tsybulya, A. N. Salanov, E. R. Savinova, *Electrochimica Acta* 44 (1998) 1431.

[88] J. Xudong, S. C. Chang, J. M. Weaver, *Journal Chemical Society Faraday Transactions* 89 (1993) 223

[89] R. B. de Lima, V. Paganin, T. Iwasita, W. Vielstich, *Electrochimica Acta* 49 (2005) 85.

[90] A. O. Neto, T. R. R. Vasconcelos, R. W. R. V. da Silva, M. Linardi, E.V. Spinacé, *Journal of applied Electrochemistry* 35 (2005) 193.

[91] H. Wang, Y. Zhao, Z. Jusys, R.J. Behm, *Journal of Power Sources* 15 (2006) 33.

[92] P.A. Christensen, *Encyclopedia of Electrochemistry*, Ed. A.J. Bard e M. Stratmann. Wiley-VCH. 3 (2003).

[93] http://pagespro-orange.fr/carine.crystallography/WWW_FULL_DESCRIPTION_CRYST.html

[94] R. Woods, *Chemisorption at Electrodes: Hydrogen and Oxygen on Noble Metals and Their alloys*. Port Melbourne, Victoria, Australia

[95] B. E. Conway, S. Gottesfield, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions I*, 69 (1973) 1090.

[96] A. Serov, C. Kwak, *Applied Catalysis B: Environmental* 97 (2010) 1.

[97] C. Xu, R. Zeng, P. K. Shen, Z. Wei, *Electrochimica Acta* 51 (2005) 1031.

[98] R. B Lima, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo – Instituto de Química (2006).

[99] L. X. Yan, R. G. Allen, K. Scott, P. A. Christensen, S. Roy, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1217.

[100] B. B. Neto, I. S. Scarminio, R. E. Bruns, Planejamento e Otimização de Experimentos, 2ª Ed., Editora Unicamp, Campinas, SP, (1996).

- [101] E. A. Batista, H. Hoster, T. Iwasita, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 554-555 (2003) 265.
- [102] S. Sun, M. C. Halseid, M. Heinen, Z. Jusys, R. J. Behm, *Journal of Power Sources* 190 (2009) 2.
- [103] R. Alcala, J. W. Shabaker, G. W. Huber, M. A. Sanchez-Castillo, J. A. Dumesic, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 2074.
- [104] F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E. M. Belgsir, C. Lamy, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 563 (2004) 81.
- [105] X. H. Xia, H. D. Liess, T. Iwasita, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 437 (1997) 233.
- [106] H. Wang, Z. Jusys, R.J. Behm, *Journal of Power Sources* 154 (2006) 351.
- [107] M. G. Pereira, M. D. Jiménez, M. P. Elizalde, A. Manzo-Robledo, N. Alonso-Vante, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3917.
- [108] I. Villegas, M. Weaver, *Journal Chemical Physical* 101 (1994) 1648.
- [109] X. Xia, T. Iwasita, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 411 (1996) 95.
- [110] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. 3^a ed. John Wiley and Sons Ltda, (2001) 347.
- [111] A. Dailey, J. Shin, C. Korzeniewski, *Electrochimica Acta* 44 (1998) 1147.
- [112] Y. Y. Tong, *In-situ Epectroscopy Studies of Adsorption at the Electrode and Electrocatalysis*, Ed. Shi-Gang Sun, P. A. Christensen, A. Wieckowski, Elsevier, ISBN-13:978-0-444-51870-5, 14 (2007) 441.
- [113] E. U. Codon, *Physical Review Letters* 41 (1932) 759.
- [114] P. S. Bagus, C. J. Nelin, W. Muller, M. R. Philpott, H. Seki, *Physical Review Letters* 58 (1987) 559.

- [115] S. Holloway, J. K. Norskov, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 161 (1984) 193.
- [116] K. Kunimatsu, H. Seki, W. G. Golden, J. G. Gordon, M. R. Philpott, *Surface Science* 158 (1985) 596.
- [117] D. K. Lambert, *Electrochimica Acta* 5, 41 (1996) 623.
- [118] D. K. Lambert, *Journal of Chemical Physics* 89 (1988) 3847.
- [119] P. S. Bagus, G. Pacchioni, *Surface Science* 236 (1990) 233.
- [120] F. C. Nart, T. Iwasita, *Electrochimica Acta* 37, 12 (1992) 2179.
- [121] F. C. Nart, T. Iwasita, *Encyclopedia of Electrochemistry - FTIR Spectroscopy in Electrochemistry*, Ed. A. J. Bard. Weinheim: Wiley-VCH, 2 (2003) 243.
- [122] A. Dailey, J. Shin, C. Korzeniewski, *Electrochimica Acta* 44 (1998) 1147.
- [123] O. Skoplyak, M. A. Barteau, J. G. Chen, *Surface Science* 602 (2008) 3578.
- [124] R. S. Ferreira, V. R. Oliveira, R.G.C.S. Reis, G. Maia, G. A. Camara, *Journal of Power Sources* 185 (2008) 853.
- [125] X. Xia, L. Perera, E. Essemann, M. Berkowitz, *Surface science* 335 (1995) 401.
- [126] M. F. Toney, J. N Howard, J. Richer, G. L. Borges, J. G. Gordon, O. R. Melroy, D. G. Wiesler, D. Yee, L. B. Sorensen, *Nature* 368 (1994) 444.
- [127] J. Brooker, P. A Christensen, A. Hamnett, R. Fe, *Faraday Discussion*. 339 (1992) 94.
- [128] D. Stacchiola, J. B. Park, P. Liu, S. Ma, F. Yang, D. E. Starr, E. Muller, P. Sutter, J. Hrbek, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 15102.
- [129] Q. Du, E. Freysz, Y. R. Shen, *Physical Review Letters* 72 (1994) 238.
- [130] K. I. Ataka, T. Yotsuyanagi, M. Osawa, *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 10664.

- [131] M. Van Thiel, E. D. Becker, G. C. Pimentel, *Journal Chemical Physics* 27 (1957) 486.
- [132] C. N. Banwell, E. M. Mccash, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. 4^a ed. Ed. McGraw-Hill (1994).
- [133] R. Ortiz, O. P. Marquez, J. Marquez, C. Gutierrez, *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 8339.
- [134] F. H. B. Lima, E. R. Gonzales, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 2963.
- [135] F. H. B. Lima, D. Profeti, W. H. Lizcano-Valbuena, E. A Ticianelli, E. R. Gonzales, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 617 (2008) 121.
- [136] M. Nakamura, H. Kato, N. Hoshi, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 9458.
- [137] A. Michaelidis, V. A. Ranea, P. L. De Andres, D. A. King, *Physical Review Letters* 90 (2003) 216102.
- [138] M.M. Ahadian, A. I. zad, E. Nouri, M. Ranjbar, A. Dolati, *journal of Alloys and Compounds* 443 (2007) 81.
- [139] A. Galdikas, *Computational Materials Science* 38 (2007) 716.
- [140] H. F. Wang, Z. P. Liu, *Journal of American Chemical Society* 130 (2008) 10996.
- [141] F. Seland, R. Tunold, D. A. Harrington, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3827.
- [142] F. Seland, R. Tunold, D. A. Harrington, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6851.
- [143] D.Y. Kim, C.G. Kim, B.S. Park, C.M. Park, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 215 (2000) 585.
- [144] T. Seki, I. Sugai, Y. Hasegawa, S. Mitani, K. Takanashi, *Solid State Communications* 150 (2010) 496.
- [145] A. Gerber, A. Milner, M. Karpovsky, B. Lemke, H. U. Habermeier, J. Tuillon-

Combes, M.Negrier, O. Boisson, P.Melinon, A. Perez, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 242 **(2002)** 90.

[146] W. F. Lin, M. S. Zei, M. Eiswirth, *Journal Physical Chemistry B* 103 **(1999)** 6968.

[147] W. F. Lin, T. Iwasita, W. Vielstich, *Journal Physical Chemistry B* 103 **(1999)** 3250.

[148] K. Gong, W. F. Chen, K. Sasaki, D. Su, M. B. Vukmirovic, W. Zhou, E. L. Izzo, C. P. Acosta, P. Hirunsit, P. B. Balbuena, R. R. Adzic, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **(2010)** no prelo.

[149] K. Lee, L. Zhang, J. Zhang, *Journal of Power Sources* 170 **(2007)** 291.

[150] J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *Angewandte Chemie International Edition* 44 **(2005)** 2132.

[151] K. Endo, Y. Katayama, T. Miura, *Electrochimica Acta* 49 **(2004)** 1635.

[152] H. Hoster, T. Iwasita, H. Baumgartner, W. Vielstich, *Physical Chemistry Physics* 3 **(2001)** 337.

[153] H. Hoster, T. Iwasita, H. Baumgartner, W. Vielstich, *Journal of Electrochemical Society* 148 **(2001)** A496.

[154] B. Hammer, J. K. Norskov, *Advanced Catalysis* 45 **(2000)** 71.

[155] M. Mavrikakis, B. Hammer, J. K. Norskov, *Physical Review Letters* 81 **(1998)** 2819.