

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“DESENVOLVIMENTO DE MULTICAMADAS METÁLICAS
DO TIPO Pt/Ir/Pt ELETRODEPOSITADAS EM TITÂNIO
PARA ELETROCATÁLISE”**

Alana Aragon Zulke*

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira
***bolsista CNPq**

São Carlos - SP
2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“DESENVOLVIMENTO DE MULTICAMADAS METÁLICAS
DO TIPO Pt/Ir/Pt ELETRODEPOSITADAS EM TITÂNIO PARA
ELETROCATÁLISE”**

Alana Aragon Zulke*

Dissertação apresentada
como parte dos requisitos
para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA.
Área de concentração
Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira
***bolsista CNPq**

São Carlos - SP
2012

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

Z94dm

Zulke, Alana Aragon.

Desenvolvimento de multicamadas metálicas do tipo Pt/Ir/Pt eletrodepositadas em titânio para eletrocatalise / Alana Aragon Zulke. -- São Carlos : UFSCar, 2012. 92 f.

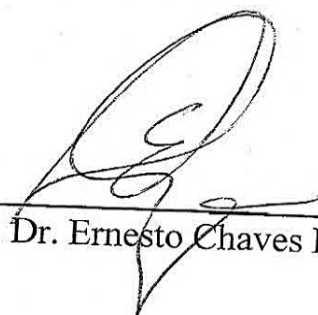
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Eletrocatalise. 2. Multicamadas metálicas. 3. Platina. I. Título.

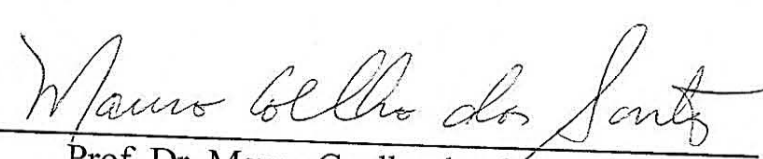
CDD: 541.395 (20ª)

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


Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico da candidata Alana Aragon Zülke, realizada em 19 de abril de 2012:



Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza



Prof. Dr. Mauro Coelho dos Santos



Prof. Dr. Paulo Olivi

“(...)A bit beyond perception's reach
I sometimes believe I see
that Life is two locked boxes, Each
containing the other's key.”

Piet Hein

AGRADECIMENTOS

Seria mais digno fazer um capítulo inteiro, talvez um Anexo, para agradecer devidamente a todos que me ajudaram. Espero que as minhas próximas (e poucas) palavras de agradecimento sirvam pra demonstrar meu profundo respeito e admiração para com todos àqueles fizeram e fazem parte da minha estória pessoal...

Agradeço em primeiro a Dona Rose, minha “pãe” como eu costumo chamar. Pãe aqui é uma contração pra “pai + mãe” que resultou em tudo o que eu conheço como família, tudo o que eu conheço como amor. Também agradeço a todos meus familiares, que mesmo de longe nunca estiveram ausentes, sempre prontos para aquela ligação de domingo, aquele e-mail de todas as segundas, aquele “volta logo Guria, já passeou bastante”. A minhas queridas irmãs Camila, Letícia e Bibi por todo afeto e incentivo. Ao tio Fábio, Tio Klaus e a Tia Dag, que por tantas vezes “me arrastou pelos ‘cabelo’ pra dentro de casa”. As minhas amigas de infância Thais e Nadia, pela amizade verdadeira.

Também agradeço a minha família em São Carlos, meus irmãos de república Marcelo, Miriam, Heloísa, Ricardo, e em especial minha grande irmã Joyce, que propiciou os momentos mais felizes pra mim nestes últimos dois anos, me acolhendo dentro da família dela, sem pensar duas vezes.

Aos meus companheiros de laboratório pelos compartilhamentos de bons - e maus momentos - em discussões científicas, faxinas, coffe breaks e churrascos: Alex, Camila, Sabrina, Lázaro, Paulo, Stella, Wania, Evaldo, Luane, Mili, Paola, Manu, Nathalie, Jana, Murilo, Marcão, Mari, Adriane, Leandrão. Ao grande amigo Robertão pela ajuda com as análises de AFM e pela pescaria. Ao grande Ura, pelas discussões em impedância, pelas dicas do Mendeleev e é claro, pelos momentos de ‘cachaçacarai’. Aos meus companheiros platineiros Ettore e Renatão que em tanto me ajudaram. Ao Adriano pela eterna disposição (e paciência!) em me explicar sobre o nível de Fermi e sobre o resto da vida, e (não posso esquecer!) pela cela eletroquímica emprestada que supostamente é dele, trazida de MG. Foi uma honra trabalhar com todos vocês.

Agradeço por fim a orientação, amizade e paciência do Prof. Ernesto. De verdade, obrigada por confiar no meu trabalho. E também aos técnicos Ademir e Edilson pelas ajudas nas confecções/usinagens dos eletrodos e as secretárias da pós, sempre preocupadas em resolver rapidamente nossos problemas. Enfim, àqueles que por um breve momento, me fogem os nomes, agradeço de coração pelas mais variadas formas de contribuição e com carinho digo, muito obrigada.

SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
1.1	A Problemática.....	1
1.2	Estado da Arte.....	4
1.2.1	Células a Combustível de Oxidação Direta	4
1.2.2	A eletrooxidação do metanol : Conceitos Gerais.....	7
1.2.3	Estratégias nas modificação de anodos a base de Pt.....	11
1.2.4	As multicamadas metálicas e a correlação com a eletrocatalise.....	13
1.2.5	O uso do Planejamento Fatorial como ferramenta estatística na avaliação dos resultados experimentais.....	16
2	Objetivos.....	19
3	Parte Experimental.....	20
3.1	Confecção dos eletrodos de trabalho	20
3.2	Eletrodeposição das Multicamadas Metálicas	20
3.3	Caracterização Eletroquímica e Morfológica.....	22
4	Resultados e Discussão.....	24
4.1	Estudo do eletrodo e preparação do substrato de titânio platinizado (Ti/Pt)...	24
4.2	Medidas de área eletroativa, fator de rugosidade, massas depositadas e espessuras nominais de depósito.....	37
4.3	Obtenção do sistema de Multicamadas Metálicas.....	41
4.4	Planejamento Fatorial na avaliação do efeito da espessura das MMs.....	43
4.5	Avaliação do efeito catalítico.....	52
4.5.1	Cronoamperometria de Oxidação do metanol.....	53
4.5.2	Voltametria de Adsorção : Stripping de CO.....	57
4.5.3	Análise de Energia de Ativação (Ea) Aparente	61
4.5.4	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	64
5	Conclusões.....	76
6	Referências Bibliográficas.....	78

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1: Representação esquemática de uma célula a combustível direto operando com metanol como combustível.....	5
Figura 1.2: Representação detalhada dos diferentes caminhos reacionais atribuídos ao processo eletrooxidativo do metanol sobre platina.....	8
Figura 3.1: Eletrodos de trabalho confeccionados com tarugos de titânio.....	20
Figura 3.2: Representação esquemática da configuração da heteroestrutura: Substrato e demais multicamadas metálicas eletrodepositadas.....	21
Figura 3.3: <i>Set up</i> experimental típico usado para os ensaios de eletrodeposição e caracterização eletroquímica.....	22
Figura 4.1: Voltametrias Cíclicas do Titânio em meio de HClO_4 0,1M. $v= 50\text{mVs}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$	25
Figura 4.2: Comportamento eletroquímico de eletrodos de titânio passivado e não passivado em solução de H_2PtCl_6 10^{-3}M em HClO_4 0,1M. $v= 50\text{mVs}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$	26
Figura 4.3: Cronoamperograma típico de deposição de íons platina através de solução de H_2PtCl_6 . Potencial aplicado de 0,05V, tempo de deposição 1000s.....	27
Figura 4.4: Perfil Voltamétrico da Pt_{pc} em meio de HClO_4 0,1M. $v= 50\text{mVs}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$	28
Figura 4.5: Perfil Voltamétrico da Pt_{pc} em meio de H_2SO_4 0,1M. $v= 50\text{mVs}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$	29
Figura 4.6: Perfil Voltamétrico dos eletrodos de Titânio após eletrodeposição de platina; Tempo de deposição: 1000s, potencial aplicado: 0,05V. Meio de HClO_4 ; $v= 50\text{mVs}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$	31
Figura 4.7: Evolução do Perfil Voltamétrico dos eletrodepósitos de Platina conforme o aumento do tempo de deposição. $v= 50\text{mVs}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$	32
Figura 4.8: Micrografias por AFM de diferentes pontos da mesma amostra de Ti polido mecanicamente. Modo não-contato. Imagens 3D com dimensões de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$	34
Figura 4.9: Imagens de AFM para pontos diferentes da mesma amostra de titânio platinizado por eletrodeposição potencioestática a 0,05V;(Amostra Ti/ $\text{Pt}_{25\text{mC}}$). Modo não-contato.....	35

Figura 4.10: Variação Topográfica e de RRMS ao longo das imagens obtidas por AFM para as amostras de titânio(em azul) e titânio platinizado(em vermelho).....	36
Figura 4.11: Gráfico da evolução da área eletroativa conforme os tempos de deposição.....	38
Figura 4.12: Contribuição individual da espessura de cada componente do sistema de multicamadas metálicas. Valores normalizados pela espessura nominal total.....	41
Figura 4.13: Identidade Voltamétrica típica do sistema de multicamadas Ti/Pt/Ir/Pt obtido por eletrodeposição potencioestática. $v = 50\text{mVs}^{-1}$; $T = 25^{\circ}\text{C}$	42
Figura 4.14: Imagens de AFM 3D dos eletrodepósitos sobre o sistema de partida(Ti/Pt). À esquerda imagem da amostra de Ti/Pt/Ir. À direita, imagem das MMs completas, sistema Ti/Pt/Ir/Pt.....	43
Figura 4.15: Voltamograma de oxidação do metanol para o sistema de partida(em preto) e o sistema de MM(em vermelho). $v = 50\text{mVs}^{-1}$; $T = 25^{\circ}\text{C}$. Em destaque cálculo da densidade de corrente relativa adotado.....	44
Figura 4.16: Curvas voltamétricas para a oxidação do metanol em meio de HClO_4 0,1 M para os sistemas de partida usados no Planejamento Fatorial. $v = 50\text{ mV s}^{-1}$; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	45
Figura 4.17: Respostas de corrente frente a oxidação anódica do Metanol para os diferentes sistemas MMs usados no planejamento fatorial. $v = 50\text{mVs}^{-1}$; $T = 25^{\circ}\text{C}$.	46
Figura 4.18: Voltamograma de oxidação do metanol. Aumento na região do início do processo oxidativo para o ensaio C. Respostas obtida para o sistema MM (em vermelho) com relação ao sistema de partida (em preto).....	48
Figura 4.19: Representação geométrica do planejamento fatorial de dois níveis com ponto central.....	49
Figura 4.20: Modelagem da Superfície de resposta do Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central.....	52
Figura 4.21: Curvas de polarização a 0,6V em solução 0,5M de metanol em HClO_4 0,1M.....	53
Figura 4.22: Porcentagem da queda da corrente em função do tempo durante a oxidação do metanol para as sistemas a base de $\text{Ti/Pt}_{50\text{mC}}$	55
Figura 4.23: Porcentagem da queda da corrente em função do tempo durante a oxidação do metanol para as sistemas a base de $\text{Ti/Pt}_{25\text{mC}}$	56
Figura 4.24: <i>Stripping</i> de CO adsorvido na superfície eletródica para Ti/Pt(em preto)	

e Ti/Pt/Ir/Pt(em vermelho). Eletrodos de composição conforme o Ensaio C. Varredura linear a 50mVs^{-1} ; $T = 25^{\circ}\text{C}$	58
Figura 4.25: Voltametrias Cíclicas de oxidação do metanol em diferentes temperaturas. Respostas do Ensaio C. Varredura linear a 50mVs^{-1} ; $T = 25^{\circ}\text{C}$	62
Figura 4.26: Gráfico de Arrhenius para o Ensaio C.....	62
Figura 4.27: Gráfico de Nyquist para o sistema $\text{Ti/Pt}_{25\text{mC}}$ na faixa de potencial entre $0,05\text{V}$ e $0,4\text{V}$	64
Figura 4.28: Gráfico de Nyquist com destaque para região de comportamento altamente capacitivo do sistema $\text{Ti/Pt}_{25\text{mC}}$ em baixos potenciais.....	65
Figura 4.29: Gráfico de Nyquist para sistema $\text{Ti/Pt}_{25\text{mC}}$ nos potenciais indicados.	66
Figura 4.30: Gráfico de Bode para o sistema $\text{Ti/Pt}_{25\text{mC}}$. Módulo da impedância pela frequência.....	66
Figura 4.31: Gráfico de Bode para o sistema $\text{Ti/Pt}_{25\text{mC}}$. $-\phi$ pela frequência.....	67
Figura 4.32: Gráfico típico para o teste K-K de validação dos dados obtidos por EIS.	68
Figura 4.33: Gráfico de Nyquist para o sistema $\text{Ti/Pt}_{25\text{mC}}/\text{Ir}_{6\text{mC}}/\text{Pt}$ a diferentes potenciais.....	69
Figura 4.34: Gráfico de Nyquist para o sistema $\text{Ti/Pt}_{25\text{mC}}/\text{Ir}_{6\text{mC}}/\text{Pt}$ na faixa de potenciais de $0,6\text{V}$ a $1,3\text{V}$	70
Figura 4.35: Gráfico de Bode para os sistema de MM estudado. Módulo da impedância pela frequência.....	71
Figura 4.36: Gráfico de Bode para os sistema de MM estudado. $-\phi$ pela frequência.	71
Figura 4.37: Gráficos de Nyquist para os dois sistemas testados. Potencial de $0,5\text{V}$	72
Figura 4.38: Circuitos Equivalentes usados para tratamento de dados de impedância obtidos.....	73
Figura 4.39: Comparação dos Gráficos de Nyquist para os diferentes sistemas testados na faixa de potenciais indicados.....	74

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Cargas de deposição para os diferentes níveis do Planejamento Fatorial 2 ² com ponto central.....	21
Tabela 4.1: Valores de Rugosidade _{RMS} obtidas para diferentes pontos da amostra de Ti polido mecanicamente.....	34
Tabela 4.2: Valores de Rugosidade _{RMS} obtidas para diferentes pontos da amostra de Ti/Pt25mC.....	36
Tabela 4.3: Rugosidade calculadas e áreas eletroativas conforme tempo de deposição.....	37
Tabela 4.4: Massas eletrodepositadas na confecção dos sistemas Ti/Pt/Ir/Pt	40
Tabela 4.5: Espessura nominal calculada dos eletrodepósitos dos sistemas Ti/Pt/Ir/Pt	41
Tabela 4.6: Variáveis do Planejamento Fatorial.....	44
Tabela 4.7: Descrição dos ensaios usados no planejamento fatorial 2 ² com ponto central.....	45
Tabela 4.8: Média das respostas em densidade de corrente relativa para os ensaios de eletroxidação do metanol.....	46
Tabela 4.9: Valores médios de Ja/Jc obtidos para dois ensaios em cada nível do Planejamento Fatorial.....	47
Tabela 4.10: Erros e efeitos obtidos para o planejamento Fatorial	49
Tabela 4.11: Taxa de envenenamento em % s ⁻¹	54
Tabela 4.12: Valores dos elementos dos circuitos utilizados no ajuste de dados.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A_{elet}	Área eletroativa
AFM	<i>Atomic force microscopy</i>
CE	Contra eletrodo
CO_{ads}	Monóxido de carbono adsorvido
DAFC	<i>Direct alcohol fuel cell</i>
DMFC	<i>Direct methanol fuel cell</i>
E_a	Energia de ativação aparente
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
EMIRS	<i>Electrochemically Modulated Infrared Spectroscopy</i>
ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
ET	Eletrodo de trabalho
ϵ_d	Energia da banda d
FC	<i>Fuel cell</i>
GME	<i>Giant multilayer electrocatalytic (effect)</i>
GMR	<i>Giant magnetoresistance (effect)</i>
H_{ads}	Hidrogênio adsorvido
J	Densidade de corrente
J_a	Densidade de corrente na varredura no sentido anódico
J_c	Densidade de corrente na varredura no sentido catódico
J_o	Densidade de corrente para o sistema de partida
J_{rel}	Densidade de corrente relativa
L	Componente indutor
MM	Multicamada metálica
Pt_{pc}	Platina policristalina
Q_{dep}	Carga depositada
R_{ct}	Resistência à transferência de carga
R_{RMS}	Rugosidade RMS(<i>root mean square</i>)
R_s	Resistência da solução não compensada
S_{efeito}	Erro padrão do efeito
SMSI	<i>Strong metal support interaction</i>
t_{dep}	Tempo de deposição
UPD	<i>Under potential deposition</i>
w	Frequência

W_{Pt}	Massa do depósito de platina
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
δ	Espessura nominal de depósito
η	Sobrepotencial
θ_{env}	Taxa de queda de corrente com o tempo
ϕ	Ângulo de fase
χ^2	Qui-quadrado
v	Velocidade de varredura linear

RESUMO

No que diz respeito à busca por novas fontes energéticas, de caráter renovável, as células combustíveis se enquadram em uma das propostas mais estudadas na Eletroquímica. Mais especificamente, as células à combustível direto (DAFCs) que utilizam alcoóis de cadeia curta como combustível, vêm atraindo a atenção dos pesquisadores nas últimas duas décadas. Problemas relativos à eficiência energética dos catalisadores baseados em Pt para aplicação em células combustíveis, impulsionam diversos estudos na literatura concernentes à modificação desses sistemas catalíticos. Desta forma, têm sido propostos na literatura, diferentes materiais além da Pt pura, como ligas de composição binária e ternária, e mais recentemente, as multicamadas metálicas (MM), tendo sido esta última proposta objeto de estudo do presente trabalho.

Eletrodos de titânio platinizados foram confeccionados através da técnica de eletrodeposição potencioestática a 0,05V vs ERH, sendo que tempos de 1000s foram necessários para se obter um perfil voltamétrico idêntico ao da platina policristalina, com reprodutibilidade garantida. Sobre estes substratos, sistemas de bicamadas Ir/Pt foram eletrodepositados controlando-se a espessura através da carga de deposição. Os cálculos de massa revelaram cargas de platina entre 13,4 e 26,3 μ g e espessuras máximas de filme de 43,2nm. Imagens de AFM confirmaram a homogeneidade dos eletrodepósitos bem como o recobrimento total do substrato.

Uma triagem de variáveis com o auxílio de um planejamento fatorial 2^2 com ponto central apontou melhores atividades catalíticas intrínsecas (densidade de corrente normalizada pela área eletroativa) para o sistema Ti/Pt_{25mC}/Ir_{6mC}/Pt, cujas respostas foram em torno de 270% maiores que em relação ao Ti/Pt.

Além das voltametrias de oxidação do metanol, ensaios de cronoamperometrias de oxidação do metanol e voltametria do *stripping* de CO sugerem que os sistemas tipo-multicamada sejam menos suscetíveis ao fenômeno de envenenamento catalítico, em relação aos sistemas Ti/Pt somente. Partindo do pressuposto que não existam efeitos de área, devido a normalização das correntes obtidas pelas áreas eletroativas, e nem a possibilidade de um mecanismo bifuncional, assumindo que apenas Pt está exposta no sistema catalítico, uma explicação para os efeitos promotores da atividade catalítica pode estar baseado em efeitos eletrônicos devido a um possível estresse compressivo gerado pela bicamada Ir/Pt, causando alargamento em energia da banda d e logo, menores energias de adsorção de adsorbatos. Dados de EIS indicaram uma menor resistência à transferência de carga nas reações realizadas sobre as MM, o que fortalece a argumentação em relação aos efeitos eletrônicos positivos associados às estruturas tipo MM.

ABSTRACT

Regarding to the search for new energy sources, of renewable character, fuel cells fall into one of the most studied proposals on Electrochemistry. More specifically, the direct fuel cells (DAFCs) using short-chain alcohols as fuel, have attracted the attention of researchers over the past two decades. Problems related to the energy efficiency of Pt-based catalysts for use in fuel cells, drive several studies in the literature concerning to the modification of these catalytic systems. Thus, have been proposed in the literature, other materials than pure Pt, such as alloys in binary and ternary composition, and more recently, metallic multilayered structures(MM), the latter being the study object of this work.

Platinized titanium electrodes were prepared by potentiostatic electrodeposition technique (0.05 V vs RHE), and times of 1000 sec were necessary to obtain an identical polycrystalline platinum voltammetric profile, with guaranteed reproducibility. On these substrates, Ir/Pt bilayered systems were electrodeposited controlling films thickness through the deposition charge. Calculations revealed mass loading of platinum between 13.4 and 26.3 μg and maximum film thickness of 43.2 nm. AFM images confirmed the homogeneity of the coatings as well as the total covering of the substrate. A screening of variables with the aid of a 2^2 factorial design with central point showed better intrinsic catalytic activity (current density normalized by the electroactive area) for the Ti/Pt_{25mC}/Ir_{6mC}/Pt system, which answers were around 270% higher than those obtained for Ti/Pt systems.

In addition to the methanol oxidation voltammetry, chronoamperometric tests of methanol oxidation and CO stripping voltammetry suggest the MM-like systems are less susceptible to the catalyst poisoning phenomenon compared to the Ti/Pt systems. Assuming that there are no area effects due the current normalization through the electroactive area, nor the possibility of a bifunctional mechanism occurring, considering that are just Pt catalytic centers exposed, an explanation for the purposes of promoting catalytic activity may be based on electronic effects due to the possible compressive stress generated by the bilayer Ir/Pt causing an energy enlargement of the d band, lowering the adsorbates energy of adsorption. EIS data indicated a lower resistance to charge transfer in the reactions performed on MM systems, which strengthens the argument regarding the positive electronic effects associated with MM-like structures.

CAPÍTULO I

1 Introdução

1.1 A Problemática

A preocupação com os devastadores efeitos ambientais associados à emissão de gases de efeito estufa na atmosfera vêm sendo uma grande motivação em vários campos da ciência colaborando para o aprofundamento de estudos que viabilizem o uso de estratégias energéticas menos poluentes. Torna-se inegável nos dias atuais, a necessidade da redução dos teores de CO₂ na atmosfera, gás esse responsável pela intensificação do efeito estufa ou, pelo menos, por disparar este processo[1]. Esta elevação é atribuída, em termos históricos, principalmente a queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) para geração de energia, e secundariamente a destruição da vegetação natural, especialmente das florestas. Desde o início da Revolução Industrial (meados do Século XVIII) até os dias de hoje, os teores de CO₂ na atmosfera aumentaram de 280 ppm para 370 ppm [1,2].

Embora o setor de produção de energia no Brasil contribua pouco para as emissões de gases de efeito estufa do País, onde a matriz energética é baseada na geração hidráulica e existe forte uso de biomassa, no cenário mundial ocorre o inverso. Além do fator poluição, a própria escassez do petróleo por si só já é razão suficiente para a substituição dos combustíveis fósseis por outras fontes energéticas.

No contexto científico de desenvolvimento de tecnologias energéticas renováveis menos poluentes, o papel da eletroquímica possui grande destaque. Dentre as variadas fontes renováveis de energia, a conversão eletroquímica é sem dúvida bastante promissora, o que se reflete por exemplo no crescente número de patentes e pesquisas em torno dos principais temas na área, as células solares e as células a combustível. Contudo, a implementação comercial em larga escala de tais tecnologias encontra barreiras técnicas que impedem de uma maneira geral, a produção a preços competitivos e que atendam a demanda energética mundial. O

caso das células a combustível (do inglês fuel cells, FCs), em particular, é um bom exemplo de alternativa energética promissora que ainda necessita de desenvolvimento tecnológico.

Desde a sua descoberta no séc. XIX por William Grove, até sua primeira aplicação prática pela agência espacial americana em 1960, as FCs foram projetadas utilizando hidrogênio gasoso como combustível. No entanto, seu uso é considerado desfavorável devido ao custo de sua obtenção e, principalmente, devido às dificuldades em armazenar, transportar e manusear esta substância. Mesmo em sua forma líquida ou combinado na forma de hidreto metálico há uma justificável preocupação que impõe severas exigências de segurança. Como alternativa passou-se a se estudar células que utilizam combustíveis líquidos, como álcoois de cadeia curta, o que acabou por gerar uma nova classe de células a combustível conhecida pela sigla em inglês DAFC - ou *Direct Alcohol Fuel Cell* – sendo o metanol e o etanol as moléculas mais largamente empregadas.

A reação de oxidação do álcool deve, idealmente, ser realizada de forma completa até CO_2 , em um sobrepotencial mais baixo possível para garantir uma boa performance catalítica. O que ocorre, no entanto, é que o uso de platina pura como material de anodo obriga a imposição de altos valores de sobrepotenciais para se obter densidades de correntes apreciáveis. Embora a platina seja o metal por excelência escolhido para esse fim, seu uso de forma isolada não se mostra eficiente. Isso ocorre devido ao fenômeno bastante conhecido de envenenamento catalítico. A interação de moléculas orgânicas com a platina é reconhecidamente forte, sendo a oxidação do álcool uma reação de múltiplas etapas, ocorrendo adsorção química dissociativa e formação de espécies intermediárias. Essas espécies, em especial o CO, se adsorvem fortemente na superfície bloqueando os sítios ativos do eletrodo. Desta forma, sobrepotenciais mais elevados são necessários para a remoção dessas espécies[3]. Essa limitação imposta pelo uso da platina em sua forma pura fez com que o interesse nas pesquisas dentro dessa área se voltassem para uma melhor compreensão dos fenômenos de superfície associados a catálise de moléculas orgânicas e a uma busca por novos materiais de anodos a base de platina que reduzissem o efeito envenenante do CO adsorvido[4].

Dentre as alternativas encontradas desde então, a adição de elementos à platina com formação de compostos binários foi a mais explorada, já tendo sido

relatados uma diminuição do efeito envenenante devido ao uso de Ru, Rh, Sn, Mo, W, Os, Ni entre outros metais [4–10]. Esse efeito é geralmente explicado por dois mecanismos distintos: o então chamado mecanismo bi-funcional e por mecanismos eletrônicos [11]. No primeiro, a presença de um segundo metal promove a eletroxidação do CO a CO₂ após um processo de *spillover* das espécies hidroxiladas formadas nos sítios oxifílicos do segundo metal para os sítios da Pt-CO[12] . Por outro lado, efeitos eletrônicos sugerem que a presença de um co-catalisador modifique as energias médias da banda d da Pt, modificando então a quimissorção do CO com conseqüente redução do recobrimento superficial e maior disponibilidade de sítios ativos[3,13,14]. A utilização de novos elementos em composições variadas, como em compostos tri-metálicos, quadri-metálicos e penta-metálicos também já foi um assunto explorado [15,16].

Mais recentemente, uma nova abordagem no desenvolvimento de eletrocatalisadores é o emprego de sistemas nanoestruturados do tipo multicamadas metálicas (MMs). O grande interesse científico das MMs surgiu com a descoberta do efeito de Magneto Resistência Gigante por Fert e colaboradores e Grunberg e colaboradores [17]. De maneira pioneira, Pereira e colaboradores[18–24] vem propondo a aplicação de materiais baseados em MM na eletrocatalise. Como exemplo, resultados expressivos de melhora de atividade catalítica foram obtidos para oxidação de metanol em sistemas multicamadas Pt/Ir depositados em platina policristalina. Foi observado não somente um aumento de densidade de corrente, como também um deslocamento do potencial *onset* para sobrepotenciais menos anódicos. Os autores chamaram esse efeito de “Efeito Eletrocatalítico Gigante de Multicamada”, do inglês *Giant Multilayer Electrocatalytic (GME) effect* [25,26].

Por outro lado, a descoberta da interação platina/titânia promovendo a eficiência eletrocatalítica inspirou muitos autores a estudar o comportamento eletroquímico de tais materiais[27]. Eletrodos de Ti e TiO₂ tem sido intensamente aplicados como anodos e catodos para algumas reações de interesse tecnológico como por exemplo, evolução de oxigênio e cloro, redução de oxigênio e oxidação do metanol[28]. Sabe-se que as propriedades catalíticas de Ti/TiO₂ podem ser melhoradas através da dopagem do filme de óxido com metais nobres como a Pt [29–32], sendo que o sistema TiO₂/Pt pode ser confeccionado de diversas maneiras, sobre superfícies livres de óxido ou não, através de técnicas diversas, como por

exemplo banho químico[33], eletroquímico[34], técnicas de decomposição termal, método dos Precursores Poliméricos, entre outros[35–37]. A grande vantagem da escolha do titânio como substrato para deposição de metais baseia-se no seu baixo custo, resistência mecânica e à ácidos [37].

Pensando nas qualidades do titânio como agente suporte e tendo em vista: a) os interessantes resultados já obtidos em trabalhos anteriores com a utilização de MMs e b) a necessidade de aprofundamento nos estudos de tais superfícies, pensou-se na elaboração de um plano de pesquisa que compreendesse o uso de multicamadas metálicas suportadas em titânio para aplicação em eletrocatalise de pequenas moléculas orgânicas. Até onde sabemos, esse tipo de abordagem não foi relatada na literatura, mais uma motivação para o presente estudo.

1.2 Estado da Arte

1.2.1 Células a Combustível de Oxidação Direta

Extrair a energia química de um combustível requer que ocorra uma reação química entre o combustível e um oxidante. A combinação direta dos dois converte a energia química em calor, e qualquer conversão subsequente em energia mecânica (ou trabalho) deve então ocorrer através de alguma forma de motor térmico, um processo inerentemente ineficiente levando em conta as limitações do segundo princípio da termodinâmica para as máquinas térmicas[39].

Por outro lado, separando os processos de oxidação do combustível e redução do comburente é possível que ocorra a conversão direta em energia química. Nas baterias e células a combustível por exemplo, estes dois processos ocorrem respectivamente nos anodos e catodos, separados internamente por um eletrólito (condutor iônico) e externamente por um fio ou resistência elétrica. Na Figura 1.1 está uma representação esquemática de um exemplo de célula a combustível. A oxidação produz elétrons no anodo, que então fluem através do fio com o fim de participar da redução no catodo. Fazendo isso, os elétrons “caem” através do gradiente de potencial elétrico, habilitando o funcionamento do sistema combustível/oxidante. Células a combustível e baterias, convertem portanto energia química em energia elétrica, tanto para o uso nessa forma quanto para posterior conversão em energia mecânica por meio de um motor.

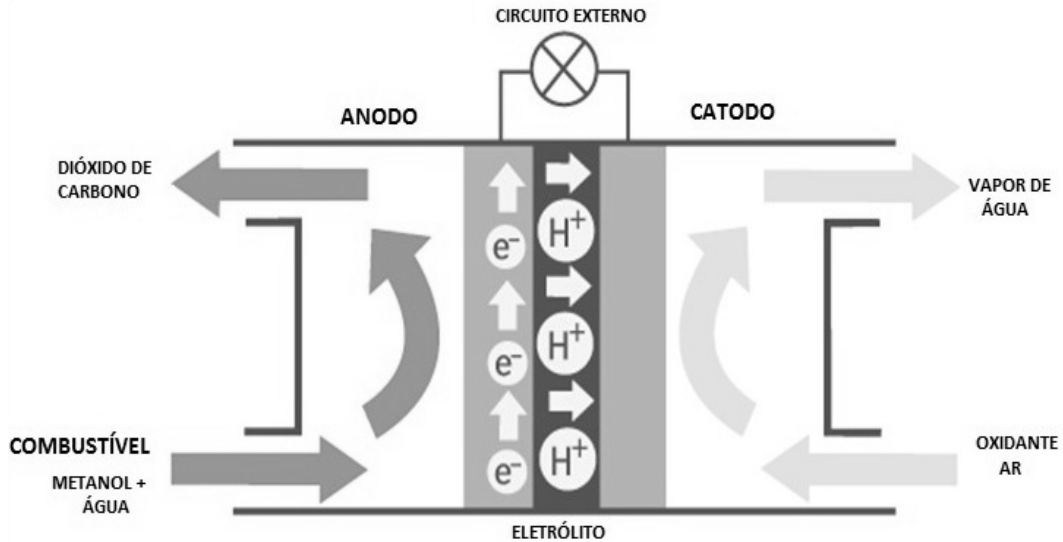
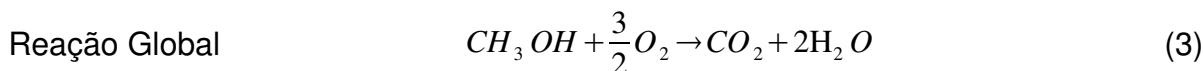
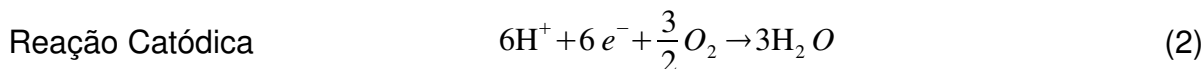
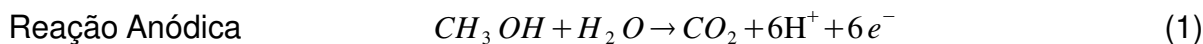


Figura 1.1: Representação esquemática de uma célula a combustível direto operando com metanol como combustível. Adaptado da referência [40]

A demanda recente por fontes de energia baratas e renováveis tem provocado um significativo interesse no desenvolvimento comercial das células a combustível em substituição as tecnologias hoje disponíveis, de origem fóssil. No largo espectro das tecnologias de células a combustível existentes, as células a combustível direto a metanol (DMFCs) representam uma proposta atrativa para comercialização por atenderem principalmente, as necessidades de geração portátil de energia[40].

Em particular, as DMFCs se distanciam das análogas baseadas em hidrogênio, pois utilizam metanol líquido como combustível, o que traz diversas vantagens como: ser facilmente estocado, manuseado e transportado[41]; ser preparado diretamente do gás natural ou em menor extensão, da biomassa; ter alta densidade de energia teórica (em torno de $6\ 000\text{Whkg}^{-1}$) [42]. Outra vantagem das DMFCs é que elas operam em temperaturas relativamente baixas ($40^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$) em relação a outras modalidades de células[5].

As DMFCs geram energia acoplando a eletrooxidação do metanol com a eletroredução do oxigênio, assim produzindo corrente elétrica através de um circuito externo:



As DMFCs contemporâneas possuem uma série de deficiências, que não surpreendentemente, tem impedido sua rápida e ampla comercialização. Dentro da pesquisa por inovação tecnológica, numerosos estudos vem sendo feito sob diferentes pontos de vista com o intuito primário de aumentar, de forma geral, a eficiência desses dispositivos e permitir uma redução no custo total de produção de tal tecnologia, que hoje chega a \$1000US por kW[44].

Entre essas diferentes abordagens, em destaque estão as inovações técnicas em torno de: novos combustíveis e/ou misturas mais eficientes, desenvolvimento dos eletrólitos, e por fim, a procura por sistemas eletrocatalíticos mais ativos. Na prática o alto custo e insuficiente estabilidade dos materiais empregados hoje nos eletrocatalisadores e nas membranas (a dizer, os metais nobres e Nafion®) são reconhecidamente as maiores barreiras técnicas enfrentadas.

Revisando a literatura atual, podemos perceber em um primeiro plano, a forte tendência dos estudos a cerca da modificação estrutural e composição dos materiais dos anodos e catodos, sendo que grande atenção tem sido dada por exemplo ao desenvolvimento e uso de nano estruturas tipo *core-shell*, compósitos e ligas, e ainda, estruturas uni-dimensionais (1D). Nesse caso, o entendimento do aumento de atividade é geralmente avaliado fazendo-se o controle de morfologia, cristalinidade e composição dessas estruturas eletródicas.

Todos os esforços em busca de novos materiais para serem aplicados nos anodos e catodos das FCs podem ser interpretados como consequência de dois problemas fundamentais bem conhecidos: a questão do *cross over* do metanol através das membranas condutoras e o fenômeno do envenenamento dos eletrodos a base de platina. Tendo em vista que tais fenômenos, embora extensivamente estudados nas últimas quatro décadas, ainda necessitam de melhor compreensão,

a exploração de tais questões de um ponto de vista teórico-fundamental é uma estratégia importante para se chegar ao desenvolvimento de DMFCs comercialmente viáveis.

Logo, na presente revisão de literatura será dado maior enfoque às questões fundamentais associadas ao fenômeno de envenenamento catalítico e à modificação de eletrodos para a oxidação de orgânicos.

1.2.2 A eletrooxidação do metanol : Conceitos Gerais

A eletrooxidação do metanol tem sido intensamente investigada desde o começo dos anos 70, sendo foco de grande interesse em ambos aspectos: fundamental e aplicado[45]. Diversas publicações na área tem adicionado importantes informações para o entendimento mecanístico do processo, tendo sido publicados importantes reviews na área[3,12,45–47].

Está bem estabelecido na literatura que a oxidação do metanol a CO_2 e H_2O (Equação 3) ocorre via caminhos reacionais paralelos e consecutivos que dão origem a um complexo conjunto de reações, envolvendo espécies HCOH e HCOOH , consideradas como co-produtos da reação ou como intermediários reacionais solúveis. Um esquema detalhado dos caminhos conhecidos (comprovados e propostos) do mecanismo da eletrooxidação do metanol em meio ácido e básico pode ser visualizado na Figura 1.2.

Após os anos 80, o desenvolvimento de técnicas espectroscópicas de infravermelho in situ, permitiram a identificação direta dos intermediários adsorvidos. Em termos da oxidação do metanol em platina, a técnica de espectroscopia de reflectância modulada de infravermelho eletroquímico (EMIRS) levou a identificação inequívoca do CO como espécie envenenante. Duas espécies adsorvidas foram identificadas como responsáveis pelo fenômeno de envenenamento: (i) espécies ligadas linearmente (banda de adsorção no infra-vermelho em torno de 2060cm^{-1}) e (ii) espécies ligadas em ponte (uma pequena banda em torno de $1850\text{-}1900\text{cm}^{-1}$).

Esses resultados foram confirmados por diversos grupos de pesquisa utilizando várias técnicas derivadas da espectroscopia de infra-vermelho. O processo completo da oxidação eletroquímica compreende etapas de desidrogenação, quimissorção de espécies tipo CO , adsorção de espécies tipo OH (ou H_2O), interação química entre as espécies adsorvidas: as tipo CO e as tipo OH e o

desprendimento de CO₂. Uma dessas etapas vai ser a etapa determinante da velocidade de reação dependendo de questões particulares relacionadas à superfície do eletrocatalisador e temperatura de operação[41].

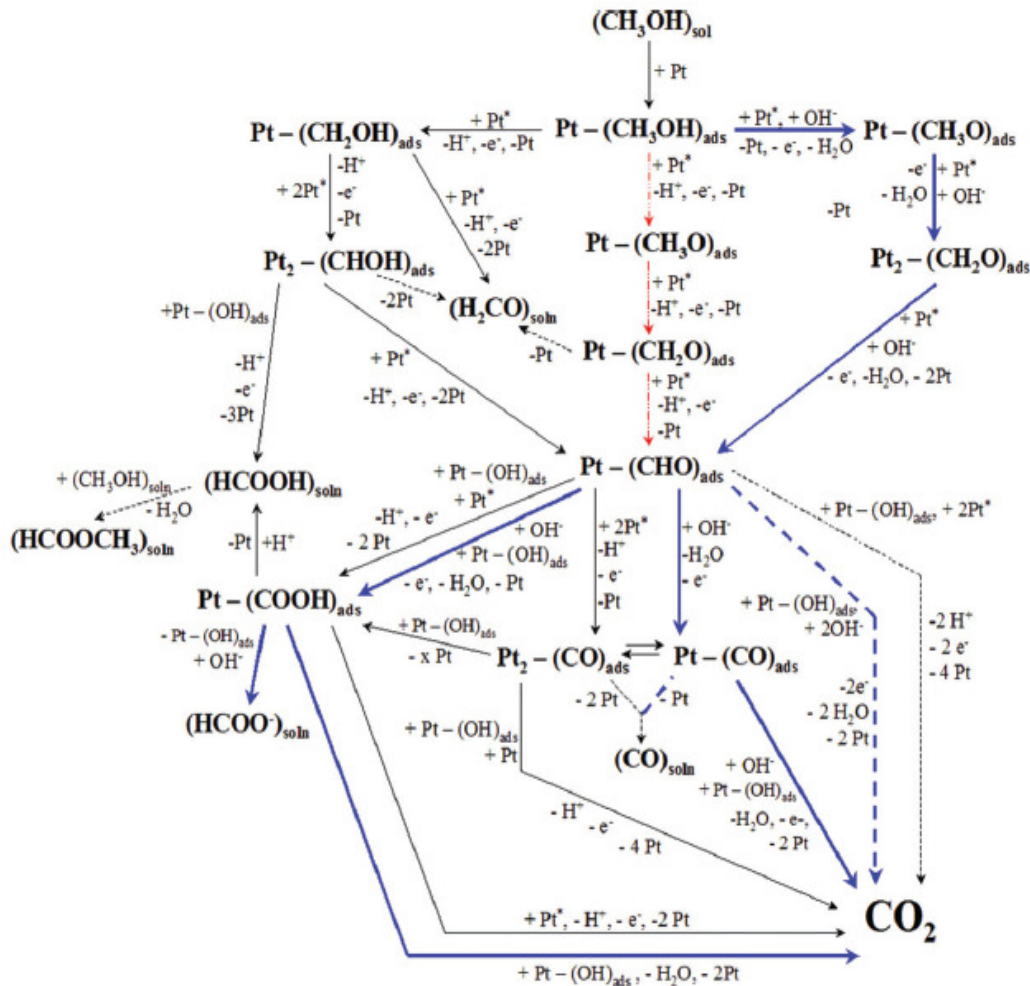
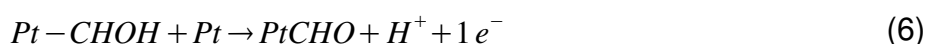
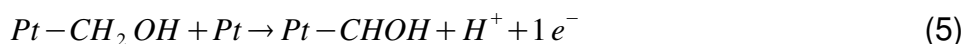
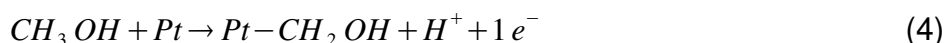


Figura 1.2: Representação detalhada dos diferentes caminhos reacionais atribuídos ao processo eletrooxidativo do metanol sobre platina. Nas linhas sólidas em preto, caminhos reacionais já demonstrados em meio ácido, em azul em meio básico. Linhas tracejadas representam caminhos propostos ainda não confirmados. Adaptado da Referência[125]

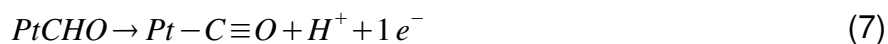
O estado da arte dos eletrocatalisadores para a conversão eletroquímica do metanol em células a combustível é baseado em anodos tipo ligas metálicas a base de platina suportados em carbono *black* [48–50], mesmo que o uso de eletrocatalisadores de alta área superficial não-suportados tenha ganhado bastante atenção nos últimos tempos[51]. Sabe-se que a performance catalítica da platina é

promovida pela presença de um segundo metal, (como Ru, Rh, Sn) mesmo este agindo como um ad-átomo ou na forma de liga. O mecanismo pelo qual tal efeito sinérgico promove a reação de oxidação do metanol vêm sendo objetivo de inúmeros estudos nos últimos 40 anos, nos quais variadas técnicas espectroscópicas combinadas à eletroquímica estão sendo empregadas[52]. Entre estas técnicas, as mais empregadas no estudo mecanístico do processo estão: voltametria cíclica e elipsometria *in situ*[53], espectroscopia de absorção de Raios X[54], espectrometria de massas *on line* e espectroscopias de infra-vermelho[11,20]. Análises através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica também são utilizadas, porém em menor extensão[56,57].

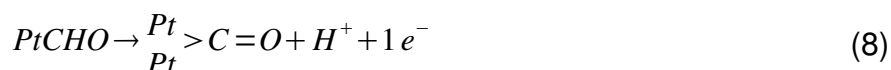
Com o auxílio de tais estudos, se propõe que a eletroxidação do metanol em catalisadores baseados em platina ocorra segundo o mecanismo descrito a seguir. A primeira sequência de etapas de desidrogenação resulta em resíduos metanólicos adsorvidos, segundo a sequência de reações:



Um rearranjo dos intermediários de reação na superfície do catalisador gera o monóxido de carbono, ligado linearmente ou tipo-ponte nos sítios de platina :



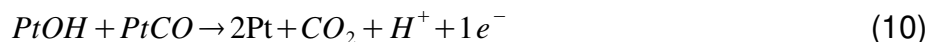
Ou,



Na ausência de um elemento promotor, a descarga da água sobre platina ocorre a sobrepotenciais anódicos altos, com a formação de espécies Pt-OH na superfície catalítica.



O passo final é a reação dos grupos Pt-OH com os resíduos metanólicos vizinhos, para a geração do dióxido de carbono:



O processo global da oxidação do metanol a dióxido de carbono envolve a doação de seis elétrons, mesmo que o passo determinante da velocidade de reação, determinado por análises eletroquímicas em estado estacionário das curvas de Tafel[58], sugere uma o envolvimento de apenas um elétron.

Na platina pura, a quimissorção dissociativa da água é o passo determinante da velocidade da reação a potenciais abaixo de 0,7V vs ERH, sendo geralmente aceito que um catalisador ativo para a oxidação do metanol deva promover a descarga de água e a quimissorção de CO "lábil" a baixos potenciais[58]. Além disso, um bom catalisador deve também catalisar a reação de oxidação do monóxido de carbono.

Mesmo havendo várias teorias a cerca das explicações para o efeito catalítico promotor da adição de elementos à platina, o tema ainda é um tanto controverso. Duas teorias principais são geralmente invocadas na argumentação da melhora da cinética de reação: o então chamado mecanismo bifuncional e os mecanismos por efeitos eletrônicos. No primeiro caso a presença de um segundo metal promove a eletroxidação de CO a CO₂ após o processo de *spillover* das espécies OH formadas nos sítios oxifílicos do segundo metal para os sítios Pt-CO[12]. Por outro lado, o efeito eletrônico [13,59] postula que a presença de um segundo metal modifica as propriedades da quimissorção de H₂ e CO, reduzindo o recobrimento de CO deixando mais sítios de platina ativos.

Combinando as teorias de efeito eletrônico e mecanismo bifuncional, entende-se que o papel do elemento secundário seja aumentar a adsorção de OH na superfície catalítica, a sobrepotenciais mais baixos, e diminuir a força de adsorção dos resíduos metanólicos em comparação ao catalisador de platina pura[41].

Em geral os parâmetros eletro-cinéticos da reação, como as curvas de Tafel, energias de ativação, ordens de reação e etc. tem sido obtidos através das

polarizações galvanostáticas em estado estacionário e com varreduras lineares de potencial em meio ácido, na faixa de temperaturas entre 25° a 80°C[60]. A isoterma de adsorção de Temkin é comumente usada para descrever a adsorção de resíduos metanólicos, sendo que várias equações cinéticas já foram propostas para a variação de corrente como função do potencial, temperatura e recobrimento de superfícies adsorvidas[60]. Bagotzky e Vassilyev[61] derivaram expressões para a eletrocatalise de metanol em eletrodos a base de Pt para duas regiões de potencial caracterizadas pelas diferentes taxas de descarga da água (a baixos e altos potenciais). Com relação a energia de ativação para a eletroxidação de metanol, está bem estabelecido que a mesma depende estritamente do sistema catalítico. Dados reportados para Pt-Ru revelam valores entre 30-65kJmol⁻¹ [24], sendo que tais valores indicam a necessidade de altas temperaturas de operação.

1.2.3 Estratégias nas modificação de anodos a base de Pt

No contexto de desenvolvimento de catalisadores eficientes e tolerantes a agentes envenenantes, um grande número de procedimentos vem sendo propostos para modificar a estrutura e composição de superfícies eletródicas a base de Platina.

Como revisado por Arico et al. e Lamy et al. [41]muitos dos trabalhos tem sido dedicados a otimização da performance dos catalisadores de Pt-Ru. Até o presente momento, os eletrocatalisadores de Pt-Ru tem mostrado os melhores resultados. O consenso atual é que a proporção ótima de Pt-Ru seja 1:1, e que o tamanho da partícula trazidas a nano-escala melhora a performance do catalisador. No entanto, do ponto de vista prático no ambiente real das células a combustível, ainda é necessário o emprego de altas quantidades de catalisador (de 2-8 mgcm⁻²) especialmente quando considerada a vida útil da célula a combustível. Alguns efeitos promotores foram atingidos com a incorporação de elementos tais como Sn[62], Mo, W e Os[63], assim como alguns óxidos metálicos refratários como WO₃[64], mas pouco sucesso foi reportado para alternativas a platina e suas ligas.

Logo, uma importante estratégia é a diminuição da quantidade de metal nobre utilizada. Nesse ponto de vista, podemos considerar duas táticas importantes quando se estuda a otimização da atividade catalítica: o uso de materiais não-nobres[47] e as táticas de suporte, como o uso de nano-materiais[65]. O efeito catalítico associado ao tamanho de partícula é outro assunto que tem gerado

bastante discussão, tendo sido publicados importantes trabalhos na área[66]. Um número de fatores podem influenciar a atividade das reações sensíveis a estrutura, como por exemplo a aglomeração das partículas ou a predominância de determinadas faces cristalográficas. No caso da reação de redução do oxigênio, por exemplo, existe um aparente decréscimo na atividade específica de Pt com a diminuição do tamanho da partícula, resultando num valor ótimo de atividade por massa de catalisador, de tamanho por volta de 3nm[67]. Embora tenha sido sugerido também que não exista dependência do tamanho da partícula na atividade específica e que uma menor cinética em partículas menores esteja associada ao transporte de massa do reagente[68].

Enquanto o consenso é que exista de fato uma dependência do tamanho de partícula com a atividade específica de Pt suportada em carbono, o debate ainda persiste se essa dependência está associada a fatores geométricos ou no aumento da força de adsorção das espécies oxigenadas nas partículas menores[69].

Ainda dentro da recente abordagem do uso de nano-materiais, uma interessante estratégia é a aplicação das nanopartículas de Pt com formato controlado. O uso da avaliação do formato/estrutura da superfície catalítica a base de platina está bem descrito em recentes trabalhos[69-74]. Lee et al[74] por exemplo, demonstrou com um resultado notável, que o aumento de *steps* na superfície de nanopartículas de Pt (de 2nm) pode significativamente aumentar a atividade intrínseca das reações de oxidação do metanol e do CO em até 200%, indo de acordo com os estudos prévios publicados sobre superfícies monocristalinas com *steps* [75]. Além disso foi encontrada uma relação linear entre a atividade intrínseca (corrente normalizada pela área da platina) e as quantidades de *steps* na superfície.

Um outro foco bastante utilizado também é o estudo da influência do material suporte. Efeitos sinérgicos entre nanopartículas de metais preciosos e uma grande variedade de suportes de óxidos e matrizes poliméricas tem sido reportado. Por exemplo, foi mostrado que a oxidação de moléculas C1 (CH₃OH, HCOH, HCO₂H, CO) podem ser promovidas pela deposição de Pt em poli-anilina e em suportes de óxido de Ru[76]. Embora se tenha um número grande de trabalhos publicados a esse respeito, o papel do suporte não está ainda muito claro - tendo em vista que ele possui forte influência na natureza da partícula de Pt a ser suportada e também no acesso dos reagentes (incluindo prótons e elétrons) aos sítios da Pt, assim como o

seu papel direto ou indireto no mecanismo via efeito eletrônico e/ou geométrico[69].

Para se elucidar as questões da influência dos materiais suportes no mecanismo e cinética da eletrocatalise é importante desenvolver metodologias que removam as influências que ele possa ter na natureza da partícula suportada (por exemplo, tamanho e morfologia) e nas propriedades de transporte.

O uso de suporte de TiO_2 para aplicação na eletrocatalise de metanol, tem sido considerado uma alternativa atrativa devido a sua estabilidade nas condições de operação das células a combustível, baixo custo e disponibilidade comercial [77]. Tem sido reportado que nanopartículas de platina suportadas em TiO_2 exibem boa atividade catalítica frente ao metanol, com[36] e sem emprego de luz[33,78,79].

Haruta et al. [80] evidenciou um alto efeito de melhora catalítica em um sistema baseado em nanopartículas de ouro suportadas em TiO_2 para oxidação de CO, embora cada um dos componentes sozinhos não tenham atividade catalítica. Os autores associaram tal melhora com o efeito de interação metal-suporte (do inglês *strong metal support interaction, SMSI*). Chen e colaboradores[47] relataram aumento de atividade de nanopartículas de platina suportadas em titânio, mas associaram tal melhora catalítica por ter sido possível obter-se tamanho reduzido da nanopartícula pelo método de deposição eletroforética usado.

1.2.4 As multicamadas metálicas e a correlação com a eletrocatalise

Nos últimos anos, novos dispositivos produzidos por rotas de nano-fabricação têm se popularizado comercialmente, nos quais operam usando dois possíveis estados de spin dos elétrons (*spin-up* e o *spin-down*)[81]. O aparecimento de tais dispositivos em nano-escala tem levado o desenvolvimento da spintrônica, um ramo industrial-tecnológico em ampla ascensão. Este progresso se tornou possível devido ao rápido desenvolvimento das tecnologias de produção de filmes finos, como as estruturas de camadas metálicas (multicamadas). Em tais estruturas, as espessuras dos constituintes pode ser reduzida a valores menores que as escalas de comprimentos característicos do transporte eletrônico. As multicamadas metálicas são estruturas cristalinas nas quais ocorre um coerente empilhamento de planos cristalinos e comprimento de onda de modulação periódica da estrutura (λ), composição, ou ambos[82] .

Estruturas de MM foram produzidas pela primeira vez por Blum et al.[83] em

1921 pela deposição alternada de camadas de Cu e Ni . 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. [84] foram os primeiros a utilizar banho único de deposição para produzir multicamadas de Cu e Bi. Vários anos depois em 1987, Cohen et al.[85] produziram multicamadas de Ag e Pd por pulso de corrente e/ou potencial em banho simples.

Em 2007 Albert Fert e Peter Grunberg foram laureados com o Prêmio Nobel de Física 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.

Grande parte dos trabalhos abordando multicamadas 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[86]. 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.

Há na literatura, no entanto, um limitado número de artigos correlacionando

eletrocatalise e multicamadas metálicas. É um consenso na literatura que, superfícies constituídas de monocamadas 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 em relação ao nível de Fermi do metal. Kolb et al.[87] em estudos com monocamadas de paládio, demonstraram que os centros das bandas d (ϵ_d) variam desde -0,8V até +0,6V quando depositadas em Re(0001) e Au(111) respectivamente. Quando o centro da 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. Por outro lado, se orbitais anti-ligantes são deslocados para baixo do nível de Fermi (e tornam-se ocupados) a ligação torna-se gradativamente mais fraca[86].

Ainda em [87] os autores apontam que monocamadas de metais depositados em diferentes substratos metálicos estão sujeitos as tensões compressivas ou extensivas, sendo que tais tensões podem causar o distanciamento entre os átomos, resultando num afunilamento em energia da banda d dos metais, o que leva à um deslocamento do nível de Fermi (para cima). No outro caso, a tensão compressiva leva a um alargamento em energia da banda d, conduzindo a um abaixamento do nível de Fermi acarretando portanto, uma menor força de adsorção de adsorbatos.

Sob um outro ponto de vista, nosso grupo de pesquisa tem estudado a correlação entre eletrocatalise e multicamadas metálicas de metais alternados. Pereira et al. [23] observaram incrementos na densidade de corrente de aproximadamente 295% e 380% para a eletroxidação de metanol e ácido fórmico respectivamente utilizando eletrodos nanoestruturados de Pt_{pc}/Rh/Pt. Ainda para esses eletrodos, os autores realizaram medidas de XPS e apenas bandas 4d5/2 referentes à Pt puderam ser observadas, o que evidenciou que apenas Pt estava exposta nas superfícies eletródicas. Em um outro estudo[18], a influência da espessura intermediária de Iridio em um sistema de bicamadas tipo Ir/Pt depositado sobre Pt_{pc} também foi feito, onde aumentos de densidade de corrente na ordem de 300% foram observados em relação à Pt_{pc}. Acoplado a outras técnicas eletroquímicas como espectroscopia de impedância eletroquímica, os autores

propuseram a existência do efeito GME (*giant multilayer electrocatalysis*) correlato 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. Os mesmos autores observaram tal efeito também para sistemas heteroestruturados do tipo Bi/Pt depositado sobre Pt_{pc}[26].

Em publicação recente, Pereira et al. [25], através da técnica de infravermelho *in situ* eletroquímico, conseguiram demonstrar um aumento da produção de CO₂ em seis vezes sobre sistemas do tipo Pt_{pc}/Ir/Pt em relação a Pt_{pc}, para reação de eletrooxidação do etanol. No estudo, a explicação para a melhora catalítica foi baseada ao alto número de camadas de Iridio e Platina depositadas em Pt_{pc}, que modularam efeitos geométricos e eletrônicos.

1.2.5 O uso do Planejamento Fatorial como ferramenta estatística na avaliação dos resultados experimentais

Provavelmente, a otimização de parâmetros experimentais de relevância seja uma das etapas mais críticas do trabalho científico. Quais as variáveis relevantes? Quais os valores que devem ser ensaiados? Qual a ordem de estudo das variáveis? Qual a melhor resposta a ser analisada? Como desenvolver um trabalho de otimização, com o mínimo de trabalho experimental? Diante desta problemática, cada pesquisador tem a sua forma de enfrentar este trabalho, normalmente apoiado na experiência acumulada na área[88].

Entretanto, é importante esclarecer que na maioria dos casos, o processo de otimização é realizado de maneira univariada. Isto é, utilizando-se o clássico sistema de uma variável por vez. Obviamente, este tipo de trabalho, que envolve um grande número de experimentos, pode fornecer condições que permitem um valor otimizado da resposta. No entanto, por negligenciar a interação entre as variáveis, o resultado obtido não necessariamente corresponde às condições que levam ao ótimo verdadeiro. A explicação é simples. Nos sistemas químicos, as variáveis costumam se correlacionar fortemente, interagindo através de mecanismos que proporcionam efeitos sinérgicos e antagônicos. Se este fato é ignorado, o processo de otimização apresenta pouco valor.

Nos últimos anos, os sistemas multivariados de otimização têm ganhado bastante força, demonstrando a sua utilidade nos mais variados campos do conhecimento. Dentre as várias alternativas existentes, destaque pode ser dado aos

sistemas de planejamento fatorial, os quais permitem avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais. A teoria em que esses sistemas se baseiam está disponível na literatura especializada[89].

Planejar experimentos é definir uma sequência de coletas de dados experimentais para atingir certos objetivos. Dentre os métodos de planejamento experimental disponíveis na literatura, o planejamento fatorial é o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, sendo que em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas. Este tipo de planejamento normalmente é do tipo b^k sendo que k representa o número de fatores e “ b ” o número de níveis escolhidos. O caso mais simples de planejamento fatorial é aquele em que cada fator k está presente em apenas dois níveis (experimento fatorial 2^k) ou seja, em um experimento com k fatores (ou variáveis) e dois níveis, são realizadas $2 \times 2 \times \dots \times 2$ (k vezes) = 2^k observações da variável resposta[90]. Esta representação mostra que, se em um planejamento forem escolhidos 2 diferentes níveis para 3 fatores (2^3), o número de experimentos diferentes a serem realizados será 8.

Apesar dos planejamentos fatoriais do tipo 2^k serem mais comuns, e que com um número reduzido de níveis é praticamente impossível explorar de maneira completa uma grande região no espaço das variáveis (>4), estes ainda se mostram vantajosos, pois permitem verificar tendências importantes para a realização de investigações posteriores. Neste tipo de planejamento fatorial, no qual os níveis são costumeiramente codificados com os sinais (+) e (-), a atribuição aos níveis superiores ou inferiores se dá de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados. Estes sinais também permitem esquematizar estas variáveis na forma de matrizes de planejamento, assim como determinar, por meio de cálculos, a influência das mesmas e das suas interações no sistema. Além do exposto, cabe ressaltar que em um planejamento fatorial, as réplicas ou repetições de experimentos são de fundamental importância e servem para determinar o erro experimental na resposta em estudo e/ou a reprodutibilidade do esquema experimental utilizado (metodologia + equipamento). Também é importante esclarecer que números de experimentos e número de condições experimentais são conceitos distintos, já que certo número de réplicas deve ser

adicionado ao número de condições experimentais para fornecer o número de experimentos. Sendo assim, todos os ensaios e replicatas devem ser realizados de forma aleatória, visando evitar distorções estatísticas comprometedoras da qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para as variáveis estudadas.

CAPÍTULO II

2 Objetivos

A investigação dos sistemas multicamadas metálicas como eletrocatalisadores torna-se um tema interessante e ao mesmo tempo desafiador, visto que são poucos os trabalhos dedicados às propriedades eletrocatalíticas destas modalidades de superfícies. O trabalho em questão traz como proposta o desenvolvimento de superfícies catalíticas do tipo Pt/Ir/Pt eletrodepositados sobre titânio para a aplicação na eletroxidação de moléculas orgânicas.

De uma forma geral, o maior intuito do trabalho é contribuir para uma melhor compreensão de sistemas de MMs, respondendo basicamente às seguintes questões:

- Qual seria o efeito do substrato sobre as propriedades observadas?
- Como se comportariam as multicamadas se um grande número de bicamadas fosse depositado?
- Qual seria o efeito da variação da espessura de cada camada sobre o comportamento da heteroestrutura?

CAPÍTULO III

3 Parte Experimental

3.1 Confeção dos eletrodos de trabalho

Para a confecção dos eletrodos de trabalho (ET) foram utilizados tarugos de titânio metálico (99,7% Aldrich) com área geométrica exposta de $0,28 \text{ cm}^2$. As peças metálicas foram embutidas manualmente em vidro, fixadas com resina epóxi, tendo sido feito os devidos contatos elétricos. Foram também confeccionados eletrodos de titânio embutidos em Teflon, com haste rosqueável, a fim de facilitar o desencaixe da peça metálica para posteriores análises de caracterização física. As imagens dos eletrodos de trabalho confeccionados estão na Figura 3.1:

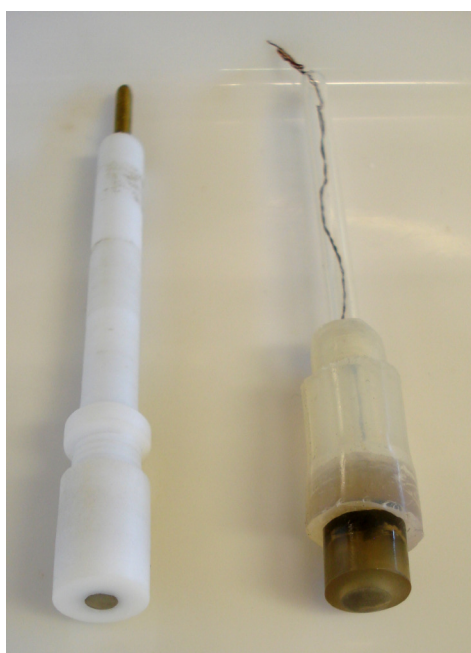


Figura 3.1: Eletrodos de trabalho confeccionados com tarugos de titânio.

3.2 Eletrodeposição das Multicamadas Metálicas

Na preparação das multicamadas metálicas, a eletrodeposição potencioestática foi a técnica escolhida, tendo sido realizada através de cronoamperometrias com

controle de carga depositada (Q_{dep}). Através de um planejamento fatorial 2^2 com ponto central, variou-se a Q_{dep} em dois níveis para a camada interna de Platina, e em outros dois níveis também para a camada intermediária de Irídio (tabela 3.1).

Tabela 3.1: Cargas de deposição para os diferentes níveis do Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central.

Variável	Q_{dep}		
	Nível +	Nível -	Ponto Central
Camada Interna de Pt	50mC	25mC	37,5mC
Camada Intermediária de Ir	6mC	3mC	4,5mC

A deposição da camada externa de platina foi feita de maneira a se obter a mesma área eletroativa da camada interna de platina. Assim, com uma sequência de eletrodeposições através de banhos alternados, obtiveram-se as multicamadas metálicas Figura 3.2.

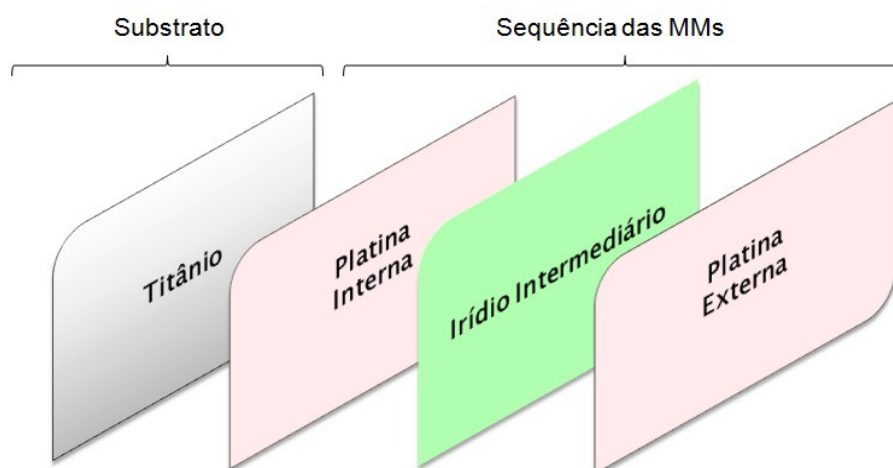


Figura 3.2: Representação esquemática da configuração da heteroestrutura: Substrato e demais multicamadas metálicas eletrodepositadas

Os banhos de deposição foram feitos a partir do $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (*Sigma-Aldrich*) e de $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ (*Alfa Aesar*), nas concentrações de $10^{-3}M$ e $10^{-4}M$ respectivamente, ambos em $HClO_4$ 0,1M.

Todos os ensaios de eletrodeposição foram realizados a $25^\circ C$, em meio desaerado por $N_2(g)$. Os contra-eletrodos (CE) usados foram duas placas de platina de aproximadamente $4cm^2$, e como eletrodo de referência, utilizou-se o eletrodo

reversível de hidrogênio na mesma solução (ERH). O valor de potencial aplicado, tanto para a Platina como para o Irídio foi de 0,05V vs ERH.

Uma ilustração geral do *set up* experimental comum à maioria dos experimentos está na figura 3.3 onde estão indicados a célula eletroquímica e os eletrodos, o potenciostato e o banho termostaticado:

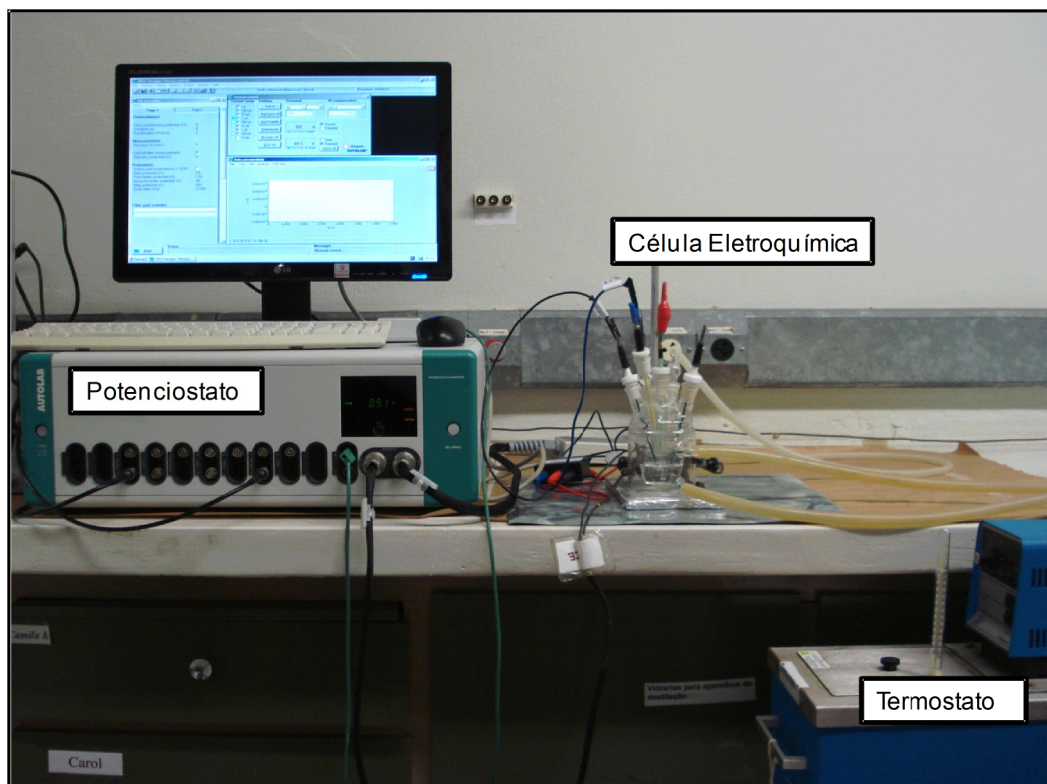


Figura 3.3: *Set up* experimental típico usado para os ensaios de eletrodeposição e caracterização eletroquímica.

3.3 Caracterização Eletroquímica e Morfológica

Os ensaios via eletroquímica foram realizados em potenciostatos/galvanostatos PGSTAT 30, da *Autolab*. Os perfis voltamétricos foram registrados em meio de HClO_4 0,1M, na faixa de potencial de 0,05V a 1,55V a uma velocidade linear de $v = 50\text{mVs}^{-1}$. Para os ensaios de oxidação de metanol, soluções contendo 0,5M deste álcool foram submetidas a voltametrias cíclicas e cronamperometrias. Para determinação da energia de ativação aparente, os mesmos testes foram feitos em temperaturas diferentes, de 15, 20, 25, e 35°C.

Testes do *stripping* de CO também foram realizados para avaliação da performance catalítica. O CO foi adsorvido nos eletrodos por borbulhamento de gás

CO por 6 minutos em solução de HClO_4 0,1M. O CO dissolvido foi então removido por borbulhamento de N_2 pelo mesmo tempo, mantendo um potencial aplicado de 0,05V.

Medidas de impedância eletroquímica foram realizadas dentro da frequência de 10kHz a 0,01Hz, tendo sido feito polarizações de 5 minutos antes de cada experimento, a fim de se chegar ao estado estacionário. Os dados foram ajustados com o auxílio do software *Zview*®.

Análises por microscopia de força atômica dos eletrodos confeccionados foram obtidas através do equipamento AFM *Agilent*, modelo SPM 5500, no modo não contato. As imagens obtidas foram tratadas com o auxílio dos softwares *Gwyddion*® e *ImageJ*®.

CAPÍTULO IV

4 Resultados e Discussão

4.1 Estudo do eletrodo e preparação do substrato de titânio platinizado (Ti/Pt)

O primeiro passo no presente estudo da eletrodeposição de MMs sobre Titânio foi selecionar o pré-tratamento mais adequado para o substrato em questão. De maneira geral, três alternativas de limpeza do titânio poderiam ser usadas: Via química, eletroquímica e polimento mecânico. A via química e eletroquímica sugere condições altamente agressivas, como o uso de HF a quente e aplicação de altos potenciais por longos períodos, por exemplo. Já a limpeza através de polimento mecânico requer procedimentos bem menos agressivos, mais simples e de menor custo. Tendo em vista que os eletrodos confeccionados foram embutidos em resina epóxi o que leva a uma relativa fragilidade química, impedindo a aplicação de pré-tratamentos agressivos, optou-se então pelo polimento mecânico.

Dessa maneira, o procedimento adotado foi o uso de lixas de granulometria crescente até nº 2000, com subsequente lavagens em água Mili-Q. Para remoção de camadas espessas de óxido sobre a superfície metálica, banhos em ácido oxálico 10% fervente foram empregados. Embora o método de limpeza mecânica exija um maior tempo, foi possível através de uma rigorosa sistematização do processo de lixamento, conseguir resultados bastante reprodutíveis, sem atacar o envoltório de resina utilizado. Foi testado também o polimento com pasta de diamante(1 μ m) até observar-se um brilho espelhado na superfície do titânio, etapa esta que foi considerada desnecessária após a observação que ela não favorecia as eletrodeposições, mas pelo contrário, superfícies mais finamente polidas demonstraram problemas nas eletrodeposições feitas posteriormente, muito provavelmente devido a questão de que superfícies com maiores rugosidades favorecem a ancoragem mecânica, auxiliando no processo de formação dos filmes.

As voltametrias de caracterização do eletrodo de titânio em meio de ácido perclórico 0,1M e em solução contendo H₂PtCl₆ 10⁻³M foram realizadas a fim de se

determinar o comportamento eletroquímico do metal neste meio, bem como observar as regiões limítrofes da eletrólise da água e redução dos íons platina nessas condições. As curvas voltamétricas do substrato recém lixado e lavado, estão ilustradas na figura na Figura 4.1.

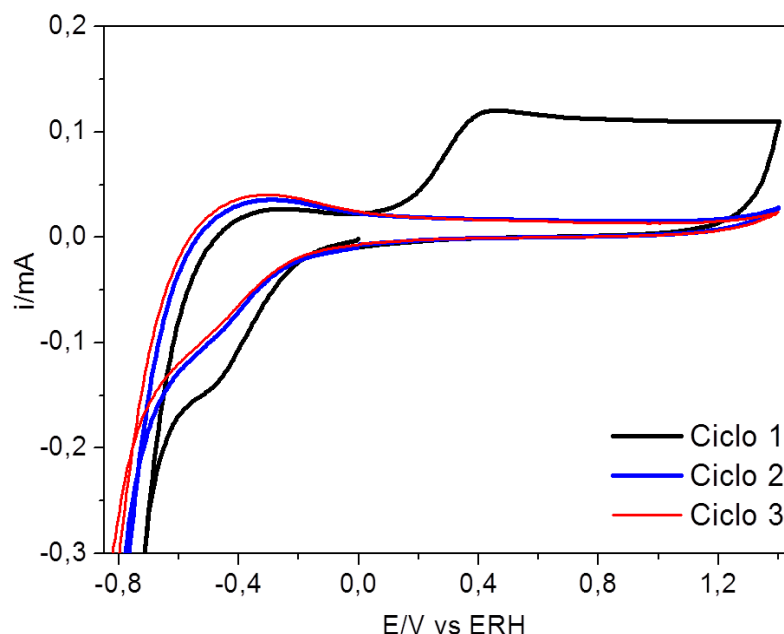


Figura 4.1: Voltametrias Cíclicas do Titânio em meio de HClO_4 0,1M. $v= 50\text{mVs}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

A primeira varredura no sentido anódico mostra claramente o aumento de corrente em aproximadamente 0,15V devido à oxidação do titânio metálico. Nos ciclos subsequentes o perfil voltamétrico obtido torna-se bastante distinto e observa-se a queda de corrente na região de potenciais entre 0 e 1,3V. Essa queda de corrente está associada ao processo bastante conhecido de passivação do titânio, onde a resposta eletroquímica do eletrodo se torna quase nula devido ao caráter resistivo do filme de TiO_2 formado. Esse crescimento do filme de óxido ocorre apenas no primeiro ciclo, sendo que os próximos são responsáveis apenas pelo ligeiro aumento de compactação dessa camada, segundo McAleer e colaboradores[91]. A redução de íons hidrogênio se inicia em potenciais mais negativos que -0,1V no primeiro ciclo, e se desloca no sentido catódico, conforme a modificação da superfície eletródica, como consequência da própria reação de desprendimento de hidrogênio e a sua influência na formação/compactação do filme passivo. No caso da região de oxidação da água, para que ocorra desprendimento de O_2 se torna necessário a aplicação de sobrepotenciais mais anódicos do que 1,4V.

Em meios moderadamente alcalinos, neutros e ácidos, TiO_2 é o único composto de titânio estável, segundo o diagrama de *Pourbaix*[92]. O potencial de corrosão do titânio metálico é mais negativo que o potencial de redução da água, logo um rápido processo de formação de óxido inicia-se imediatamente após a imersão do titânio em qualquer solução aquosa, de acordo com a reação [93]:



Camadas de TiO_2 são conhecidas por serem bastante compactas e isolantes. Além disso, o potencial reversível da superfície oxidada (eletrodos tipo Ti/TiO_2) se torna mais positivo em comparação com o metal não oxidado. Como consequência, a corrosão do titânio é um processo auto-inibidor levando a formação do filme de óxido. Devido esta formação do óxido, a dificuldade na aderência de metais torna-se um problema recorrente no caso da eletrodeposição. Por esta razão, o estudo da redução de íons platina sobre o titânio foi testado em ambas as condições: eletrodo de Ti passivado e não passivado.

Na Figura 4.2 é apresentado o voltamograma no sentido da varredura catódica, destacando a região onde é possível observar os picos associados ao processo de redução dos íons platina, em potenciais entre 0,15 e 0,05V. Logo após esse pico, no sentido catódico, observa-se o aumento abrupta de corrente catódica devido ao início do processo de desprendimento de H_2 .

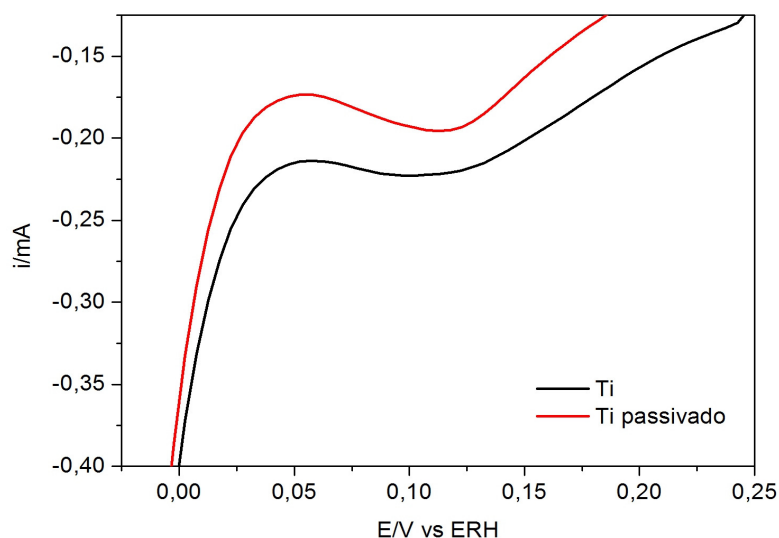


Figura 4.2: Comportamento eletroquímico de eletrodos de titânio passivado e não passivado em solução de H_2PtCl_6 $10^{-3}M$ em $HClO_4$ $0,1M$. $v= 50mVs^{-1}$; $T = 25^{\circ}C$.

No caso do titânio passivado é possível observar um deslocamento do pico de redução da platina em cerca de 20mV no sentido catódico, em comparação com o mesmo processo no titânio não passivado. Ademais, nota-se que a magnitude da corrente catódica é maior para o titânio não passivado. Partindo de tais informações pode-se sugerir que a eletrodeposição de platina seja favorecida no substrato de titânio não passivado.

Escolheu-se como sobrepotencial para os testes de eletrodeposição, aquele potencial mais catódico possível, suficiente para reduzir a platina em solução sem gerar desprendimento de hidrogênio. Dessa maneira, a platina foi eletrodepositada em ambos os substratos, a potencial constante de 0,05V por 1000s com intuito de se obter eletrodos de Ti/Pt e Ti/TiO₂/Pt. Estes resultados estão descritos nas páginas seguintes.

Um cronoamperograma típico de deposição de platina sobre o titânio está na Figura 4.3 onde a pré-polarização do eletrodo a 0,05V por 5 segundos foi feita. Sendo assim os processos iniciais relativos ao carregamento/descarregamento da dupla camada elétrica foram suprimidos do cronoamperograma.

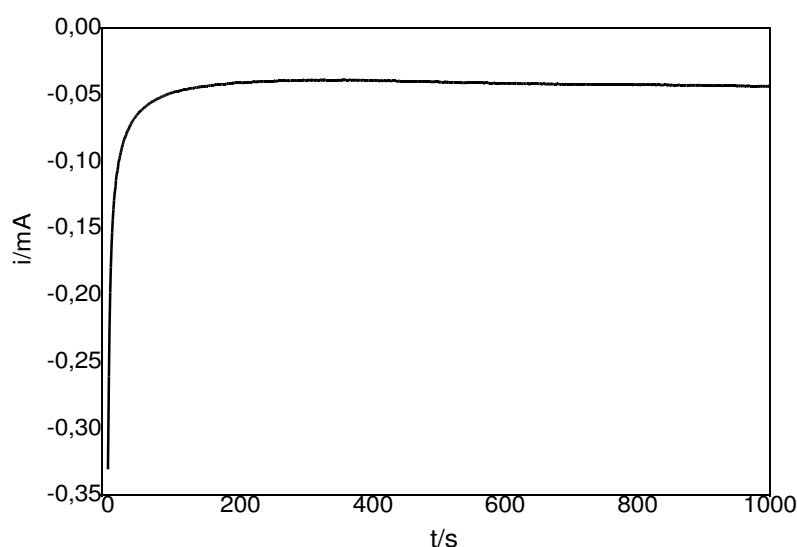


Figura 4.3: Cronoamperograma típico de deposição de íons platina através de solução de H₂PtCl₆. Potencial aplicado de 0,05V, tempo de deposição 1000s.

O perfil voltamétrico padrão obtido para um eletrodo de Pt_{pc} (Figura 4.4) nas condições usuais aqui adotadas foi usado como base comparativa para avaliar a modificação do eletrodo. O desaparecimento dos picos relativos ao titânio com

consequente aparecimento da identidade voltamétrica da platina, foi usado para confirmar a eletrodeposição do filme do metal nobre sobre o titânio. Em outras palavras, a obtenção do sistema Ti/Pt foi acompanhado pela obtenção de um perfil eletroquímico característico a de um eletrodo de Pt_{pc}.

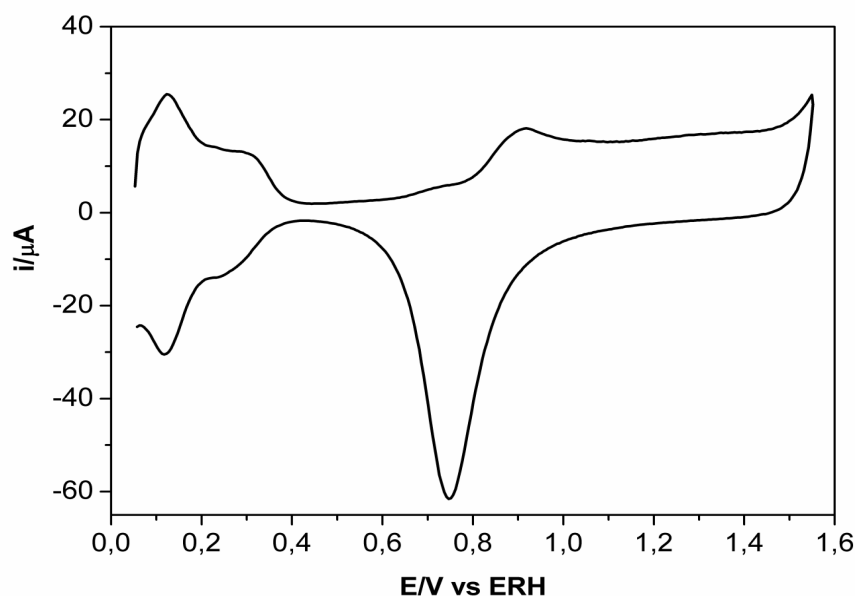


Figura 4.4: Perfil Voltamétrico da Pt_{pc} em meio de HClO₄ 0,1M. $v = 50\text{mVs}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$

Para entender a caracterização eletroquímica dos eletrodepósitos, faz-se necessário o prévio conhecimento do comportamento eletroquímico da platina policristalina em meio de ácido perclórico. Na região do voltamograma entre os potenciais de 0,05 e 0,4V ocorrem os processos de adsorção de hidrogênio atômico (H_{ads}) formado pela redução dos íons H^+ presentes na solução (varredura catódica) e de dessorção do hidrogênio adsorvido, devido a oxidação (varredura anódica):

Varredura Catódica



Varredura Anódica



Este processo é considerado reversível, existindo uma simetria de cargas para as duas regiões do processo e sabe-se ainda que com o aumento da velocidade de varredura não há deslocamentos entre os máximos dos picos de adsorção e dessorção do hidrogênio (não mostrado). Nesta região de potenciais o

comportamento voltamétrico pode variar bastante dependendo da orientação cristalográfica, já que faces com diferentes empacotamentos superficiais de átomos apresentam energias distintas de adsorção de hidrogênio[94].

Seguindo pelo sentido anódico na região de 0,4 a 0,8V pode-se notar, por exemplo na Figura 4.4, um pequeno ombro perto do potencial de 0,7 V que muito provavelmente indica a existência de impurezas no eletrólito suporte. Ao se trabalhar com platina, a necessidade de reagentes de alta pureza são um consenso na literatura, devido a altíssima sensibilidade do metal à agente contaminantes[95]. Idealmente nessa região, obteria-se apenas uma corrente capacitiva constante correspondentes à acomodação de íons e/ou dipolos na dupla camada elétrica, onde o eletrodo se comporta como idealmente polarizável.

Ao se trocar o eletrólito suporte utilizado nas medidas de voltametria cíclica, observou-se o desaparecimento deste ombro por volta de 0,7V como indica a Figura 4.5 por exemplo. Neste caso utilizou-se uma solução de ácido sulfúrico para testar se a fonte de contaminação era realmente o ácido perclórico utilizado no determinado momento.

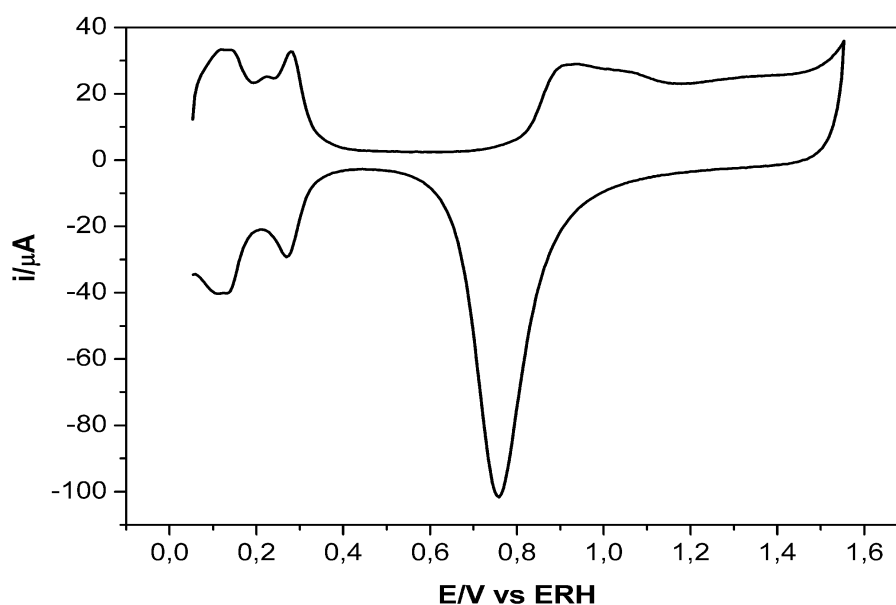
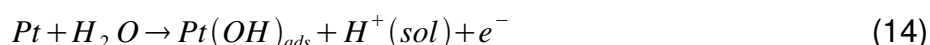


Figura 4.5: Perfil Voltamétrico da Pt_{tpc} em meio de H_2SO_4 0,1M. $v= 50mVs^{-1}$; $T = 25^{\circ}C$.

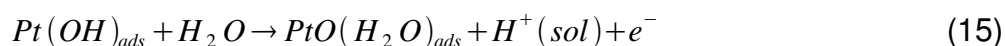
O uso de ácido sulfúrico como eletrólito suporte gera um perfil voltamétrico bastante similar, porém com diferenças nos formatos dos picos nas regiões de adsorção/dessorção de hidrogênio e do início da formação dos óxidos. As diferenças

nos perfis são reconhecidamente associadas à adsorção específica dos ânions na platina[96] . Estas questões relacionadas a adsorção específica de ânions, como por exemplo a obtenção de menores respostas de corrente para oxidação de orgânicos em meio de ácido sulfúrico, fez com que o eletrólito suporte escolhido para os experimentos posteriores fosse o ácido perclórico, tomando obviamente os devidos cuidados quanto a pureza do reagente.

Uma terceira região de interesse no voltamograma da platina ocorre entre potenciais de 0,8 e 1,55V onde são observados os fenômenos associados ao processo de oxidação da platina, seguido da dissociação da água e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo. Assim, o primeiro pico que se inicia em torno de 0,8V corresponde ao primeiro estágio de oxidação da platina, ou seja, a adsorção de espécies hidroxila:



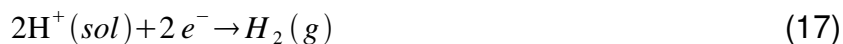
Os outros picos que ocorrem nesta região entre 0,8 a 1,55 correspondem a formação da espécie PtO(H₂O) na superfície do eletrodo, a partir da perda de mais um elétron pela platina:



Diferente do processo de adsorção de hidrogênio, sabe-se que este processo não é reversível enquadrando-se no que se denomina processo quase reversível, uma vez que são observados e conhecidos os deslocamentos nos picos de máximo de corrente anódica e catódica com o aumento da velocidade de varredura, apesar das cargas de oxidação e redução da platina serem idênticas. Em potenciais acima de 1,55V, ocorre um aumento na corrente anódica proveniente da formação de O₂ sobre o eletrodo, a partir da oxidação da H₂O:



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



Na Figura 4.6 estão os voltamogramas obtidos para os dois tipos de eletrodos de titânio platinizados confeccionados através da eletrodeposição potencioestática.

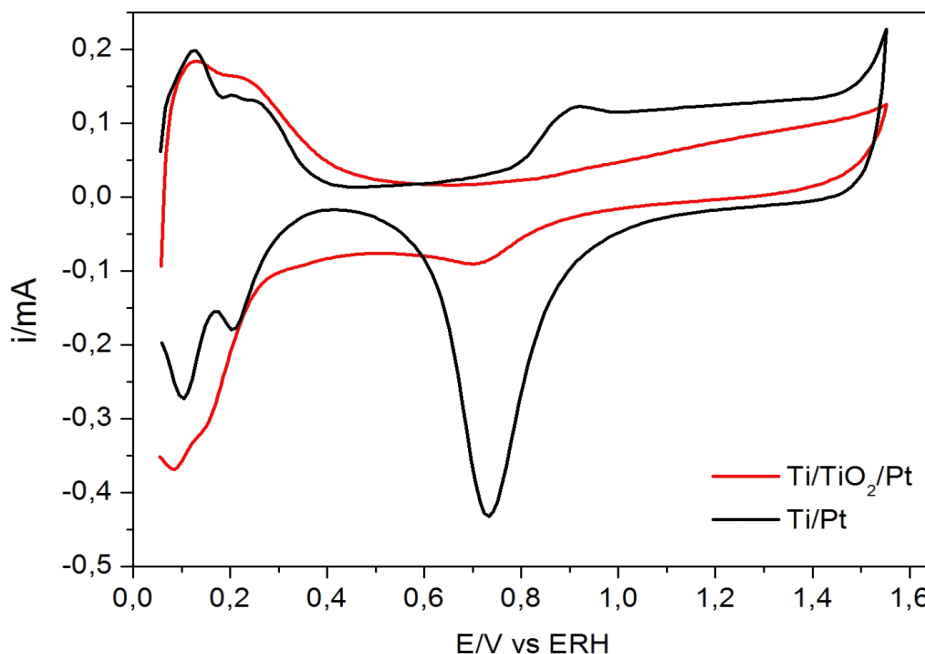


Figura 4.6: Perfil Voltamétrico dos eletrodos de Titânio após eletrodeposição de platina; Tempo de deposição: 1000s, potencial aplicado: 0,05V. Meio de HClO_4 ; $v = 50\text{mVs}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

Através desses resultados confirmou-se que a eletrodeposição realizada sobre a superfície do titânio não passivada é favorecida em relação a eletrodeposição realizada sobre titânio passivado, nas mesmas condições. Para o mesmo tempo de deposição, valor de potencial aplicado e concentração de solução, os perfis voltamétricos obtidos revelaram diferenças quanto a definição dos picos característicos atribuídos à Pt_{pc} .

Observou-se que, para o sistema Ti/Pt, o voltamograma obtido revela picos bem mais definidos e similares àqueles obtidos para Pt_{pc} , se comparado ao sistema Ti/TiO₂/Pt. Sob esse ponto de vista, a eletrodeposição de platina sobre um substrato de Ti/TiO₂ implicaria na necessidade de alterações das condições de eletrodeposição como por exemplo, a imposição de tempos bem mais longos de deposição.

Logo, tendo como base o *fingerprint* voltamétrico da platina policristalina, foi possível então confirmar a modificação do eletrodo de titânio pela platina

eletrodepositada, tendo sido escolhido como substrato, o Ti livre de óxidos. No entanto é válido ressaltar que o sentido da expressão “Ti livre de óxidos” sugere apenas a inexistência de um filme de TiO_2 formado anodicamente, uma vez que de fato existe, indubitavelmente, uma camada de TiO_2 nativo permanente formado espontaneamente sobre o Ti quando exposto ao ar ou solução aquosa[4], que pode chegar a espessuras de até 1 nm com um dia de exposição ao ar [98].

A etapa seguinte foi adequar os tempos de deposição de modo a assegurar o recobrimento total da superfície de titânio, com o menor tempo possível de eletrodeposição. As curvas obtidas para os tempos de deposição de 200, 360, 720 e 1000s estão ilustradas na Figura 4.7.

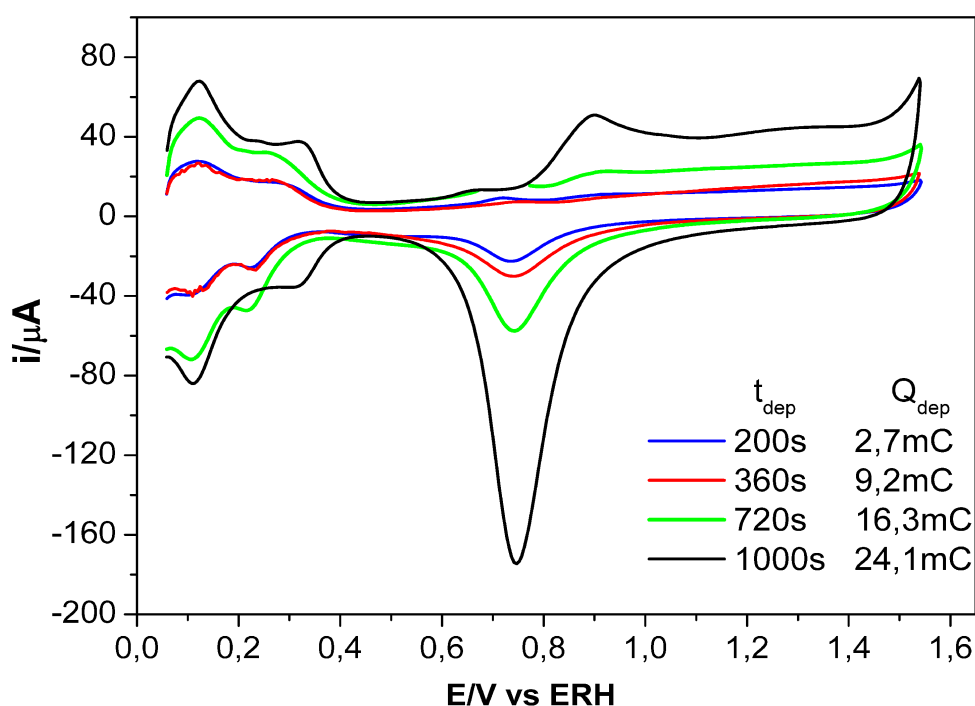


Figura 4.7: Evolução do Perfil Voltamétrico dos eletrodeósitos de Platina conforme o aumento do tempo de deposição. $v= 50\text{mVs}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

Tempos menores que 1000 segundos de deposição foram insuficientes para a obtenção de uma identidade voltamétrica de platina desejável e reproduzível. Nestes casos em que o voltamograma obtido não era característico da platina, verifica-se ainda durante o primeiro ciclo de caracterização do depósito, o aparecimento da curva característica da formação do filme de passivação do titânio, evidenciando o não recobrimento superficial total do eletrodo, e portanto a presença de Ti exposto na superfície eletródica. Como a intenção do presente estudo está na

confeção de multicamadas metálicas, a obtenção do sistema de partida Ti/Pt onde houvesse um comportamento eletroquímico reproduzível característico ao da platina, só foi atingido com tempos de deposição maiores que 1000 segundos.

A grande dificuldade experimental nesta etapa do trabalho foi a obtenção de perfis reproduzíveis para a platina eletrodepositada sobre o titânio. Essa questão por sua vez, está estritamente associada também a reprodutibilidade da área (e portanto da rugosidade) do substrato de titânio. Devido a alta rugosidade desse substrato houve portanto a necessidade de se adequar tempos de eletrodeposição suficientes que resultassem em materiais de comportamento eletroquímico idêntico à platina policristalina.

Partindo desses sistemas de titânio platinizado é que configurou-se os eletrodos de composição modulada tipo MM, com posterior eletrodeposição de irídio e platina, o que será discutido com mais detalhes nas próximas seções do trabalho.

A caracterização morfológica do substrato de titânio e titânio platinizado foi acompanhado por microscopia de força atômica (AFM) no modo não contato. Imagens de AFM realizadas em diferentes regiões na superfície de um eletrodo de titânio recém polido mecanicamente são mostradas na Figura 4.8. Além de acompanhar a variação do perfil topográfico das amostras, uma outra informação bastante útil comumente retirada das imagens por AFM, são as rugosidades (R_{RMS}) e a espessuras de depósitos. Foram coletadas imagens de vários pontos da mesma amostra, para as diferentes amostras testadas, a fim de se obter informações representativas do conjunto total de dados.

Pelas análises de rugosidade observou-se uma grande variação nos valores de R_{RMS} mostrados na tabela 4.1. Esta discrepância está associada a grande irregularidade de superfície provocada pelo polimento mecânico o que prejudica a aferição de um valor médio para tal parâmetro, devido ao erro estatístico associado, como descrito pelo grande desvio padrão obtido, indicado também na tabela 4.1.

Os eletrodepósitos de platina feitos sobre este substrato também foram analisados por AFM, sendo que as micrografias revelaram um comportamento bastante regular e homogêneo de recobrimento, por toda a superfície do eletrodo.

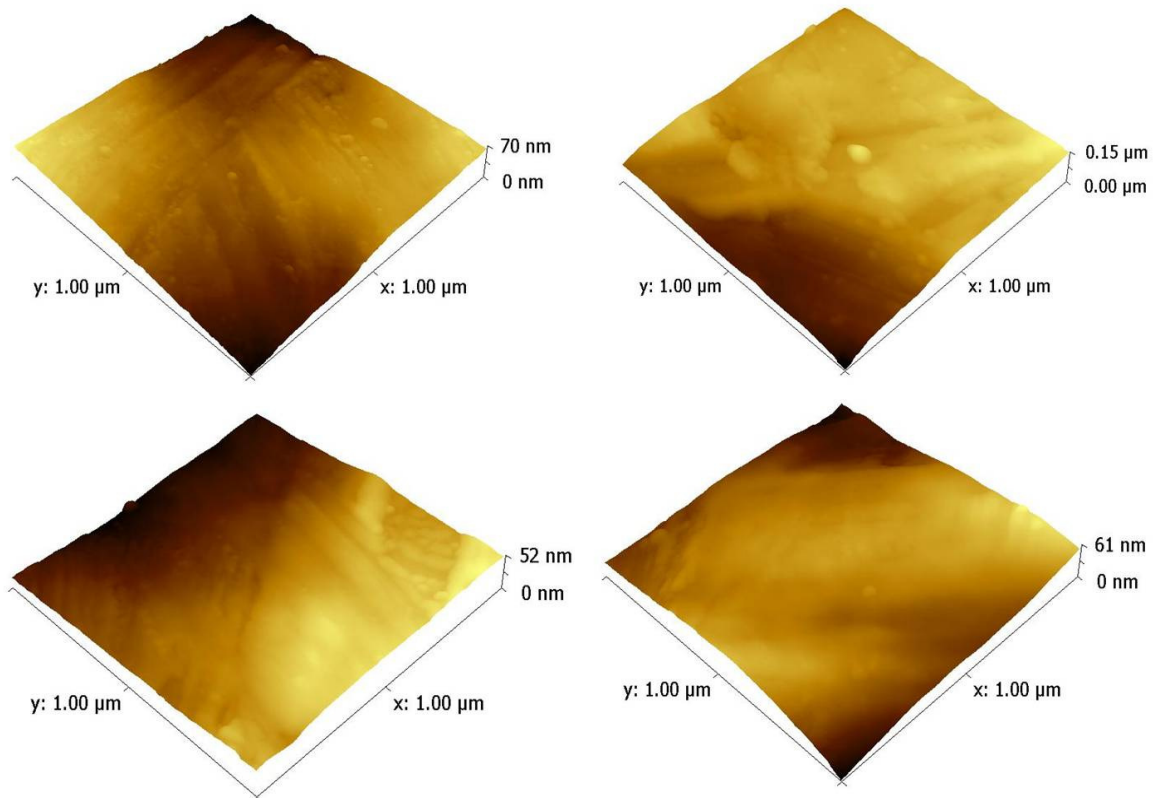


Figura 4.8: Micrografias por AFM de diferentes pontos da mesma amostra de Ti polido mecanicamente. Modo não-contato. Imagens 3D com dimensões de 1 μm x1 μm.

Tabela 4.1: Valores de Rugosidade Rms obtidas para diferentes pontos da amostra de Ti polido mecanicamente.

Imagem	A	B	C	D	E	F	G
$R_{RMS}(nm)$	69,1	105,6	42,9	77,2	12,3	32,5	10,8
Valor Médio	50,05						
Desvio Padrão	35,38						

Na Figura 4.9 estão imagens de um mesmo eletrodepósito de platina obtidas em diferentes tamanhos conforme indicado (5 μm x 5μm ; 3 μm x3 μm ; 1 μm x 1 μm). Se tratam de diferentes regiões de uma mesma amostra de Ti/Pt obtidas através da eletrodeposição potencioestática a 0,05V com controle de carga (Carga eletrodepositada de 25mC). Embora alguns grãos de ordem sub-micrométrica tenham sido formados em certas regiões pela coalescência de partículas de platina menores pré-formadas, na grande maioria da superfície, as partículas revelaram tamanhos bastante similares.

Uma estimativa de tamanho médio de partícula foi feita com o auxílio do

software *ImageJ*, onde o valor de 30nm foi obtido. É possível visualizar uma grande variação topográfica do filme formado justamente devido a também variação topográfica do substrato já discutida. Ou seja, verifica-se que o filme formado acompanha a superfície irregular e acidentada do substrato.

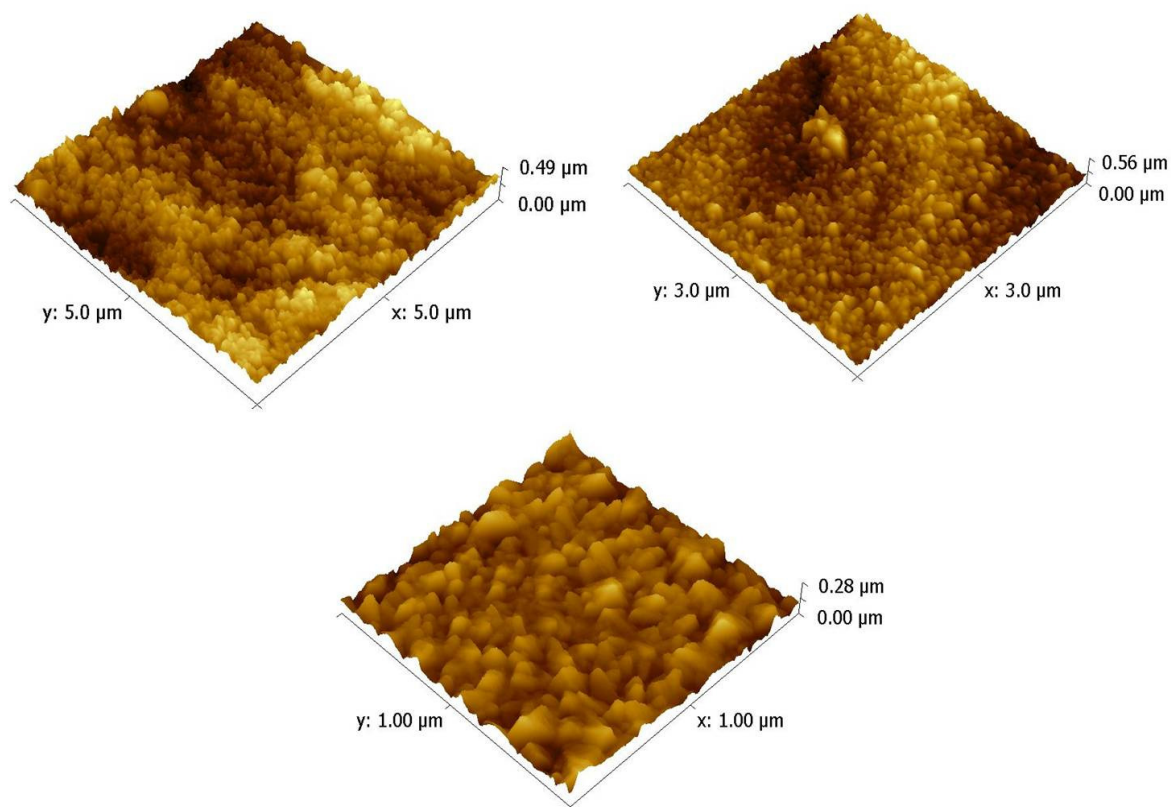


Figura 4.9: Imagens de AFM para pontos diferentes da mesma amostra de titânio platinizado por eletrodeposição potencioestática a 0,05V;(Amostra Ti/Pt_{25mC}). Modo não-contato.

Outra observação que corrobora com essa última afirmação é a grande variação observada nos valores de R_{RMS} para essas imagens. Assim como verificado para o substrato, o grande desvio padrão associado ao conjunto de valores obtidos, não permite que tal parâmetro seja avaliado com credibilidade, tão pouco poderia se pensar em uma estimativa de espessura de depósito. A tabela 4.2 traz os valores de R_{RMS} obtidos para a amostra de Ti/Pt_{25mC} e, analisando os valores descritos nas tabelas 4.1 e 4.2, é fácil notar que não se pode medir corretamente a variação de R_{RMS} entre as amostras de Ti e Ti/Pt.

Tabela 4.2: Valores de Rugosidade Rms obtidas para diferentes pontos da amostra de Ti/Pt25mC.

Imagem	A	B	C	D	E	F	G
R_{RMS} (nm)	38,1	115,4	82,5	77,6	77,1	101,2	99,8
Valor Médio	75,42						
Desvio Padrão	36,85						

Traçando-se uma linha ao longo das imagens de AFM para obter os perfis de variação topográfica e variação de rugosidade, fica mais fácil notar a grande variação da topográfica para ambas as amostras e que a variação do valor de R_{RMS} está dentro do erro (Figura 4.10).

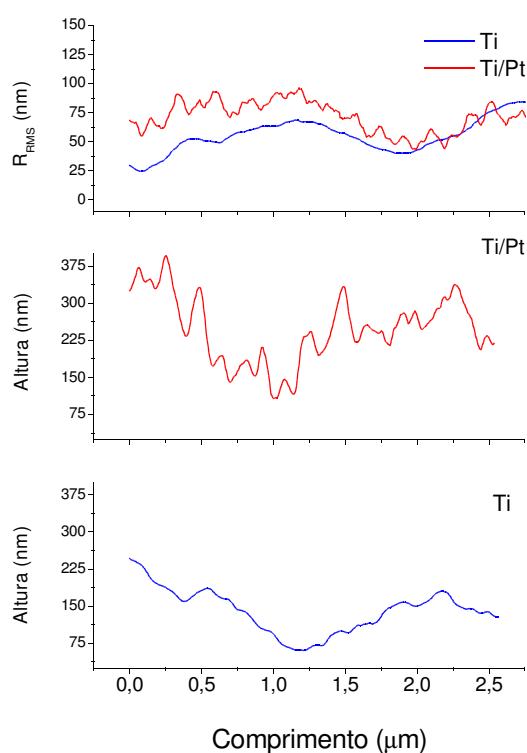


Figura 4.10: Variação Topográfica e de R_{RMS} ao longo das imagens obtidas por AFM para as amostras de titânio(em azul) e titânio platinizado(em vermelho).

A mesma situação se repete no caso das análises das imagens obtidas para os filmes de irídio eletrodepositados em Ti/Pt e também nos filmes de Pt eletrodepositados sobre Ti/Pt/Ir. Como são depósitos extremamente finos, a variação de altura registrada pela técnica de AFM se torna desprezível frente à alta irregularidade da superfície do substrato, impedindo uma análise confiável de

espessura de depósito. Nesse caso, partiu-se para os cálculos de espessuras teóricas dos depósito (espessuras nominais), através das cargas associadas ao processo de eletrodeposição, assunto descrito na próxima seção do trabalho.

4.2 Medidas de área eletroativa, fator de rugosidade, massas depositadas e espessuras nominais de depósito.

Como já mencionado, em eletrodos de Pt as curvas voltamétricas entre os limites da região de estabilidade da molécula de água mostram a princípio, a corrente associada ao carregamento da dupla camada elétrica e aos processos redox da superfície dos sítios ativos. Assim sendo, essas curvas e as cargas relacionadas são consideradas representativas da área eletroativa total e, por isso, existe uma proporcionalidade entre o número de sítios eletroquimicamente ativos. O cálculo de área eletroativa da platina (A_{elet}) utilizado no presente trabalho foi baseado nas cargas obtidas através de voltametrias cíclicas, na região de *UPD* de hidrogênio[99]. Neste caso, a carga é dividida por $210 \mu\text{C cm}^{-2}$, correspondente à oxidação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido, obtendo-se o valor para área do eletrodo [100–102].

Outros métodos de estimativa de área eletroativa são reportados na literatura como por exemplo através de difração de Raios X, técnicas via microscopias eletrônicas e também por quimissorção seletiva. Todavia, no caso da platina, o método mais aceito é através das cargas na região de *UPD* do hidrogênio.

As rugosidades podem ser calculadas, dividindo-se as áreas eletroativas calculadas pelas áreas geométricas do eletrodo, obtendo-se o chamado fator de rugosidade (Tabela 4.3).

Tabela 4.3: Rugosidade calculadas e áreas eletroativas conforme tempo de deposição

Amostra	Tempo de deposição (s)	Área eletroativa(cm^2)	Fator Rugosidade
1	1000	1,25	4,46
2	1250	1,65	5,89
3	1500	2,01	7,17
4	1750	2,43	8,67
5	2000	2,61	9,32

Não surpreendentemente, pode-se assumir uma relação quase linear do tempo de deposição com a área eletroativa até em torno dos 1500 segundos, sendo

que maiores tempos de deposição geraram áreas eletroativas maiores, como mostrado pelo gráfico abaixo na Figura 4.11. Após os 1500 segundos há um desvio na linearidade antes observada, revelando que a eletrodeposição “desacelera” consideravelmente dentro destas condições.

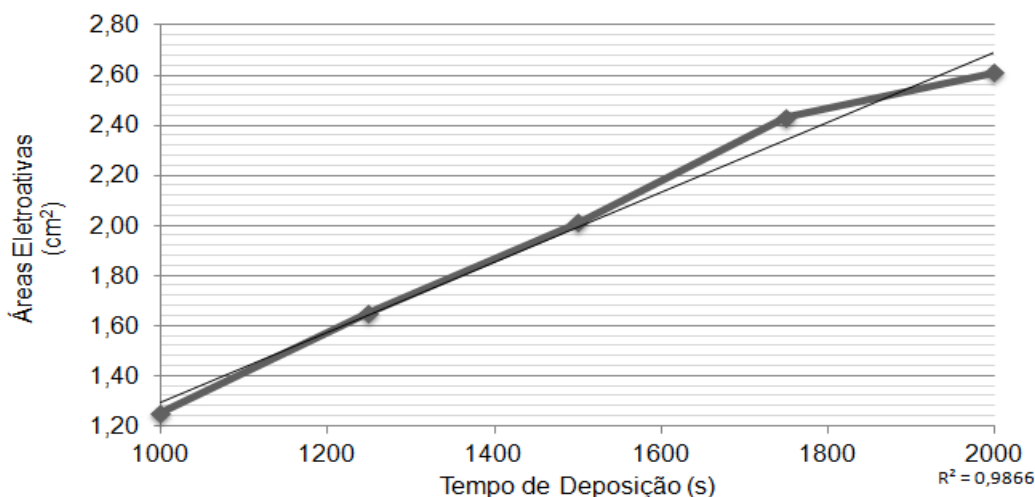


Figura 4.11: Gráfico da evolução da área eletroativa conforme os tempos de deposição

As massas de platina eletrodepositadas na superfície do titânio, W_{pt} , foram estimadas a partir da carga consumida durante a cronoamperometria potencioestática, assumindo que a carga consumida é devido, majoritariamente, a reação faradaica :



e que, a contribuição de processos parasitas, como carregamento de dupla-camada, redução parcial de íons Pt^{4+} a Pt^{3+} e Pt^{2+} e desprendimento de hidrogênio durante o processo de deposição sejam negligenciáveis [103]. A carga catódica total usada na deposição, Q , é o produto do número de moles de grama de metal depositado, m , pelo número de elétrons participantes da redução, n , o número de Avogadro, N_a , e a carga elétrica por elétron, Q_e . Logo, a seguinte reação dá a carga requerida para reduzir m moles de um metal:

$$Q = mnN_a Q_e \quad (19)$$

O produto dos dois últimos termos é a constante de Faraday, F . Logo o número de

moles de metal reduzidos pela carga Q, pode ser obtido por:

$$m = \frac{Q}{nF} \quad (20)$$

A constante de Faraday representa a quantidade de carga elétrica carregada por 1 mol, ou pelo número de Avogadro de elétrons. Ela pode ser derivada dividindo o número de Avogadro, pelo número de elétrons por Coulomb (aproximadamente $6,24 \times 10^{18}$), o que fornece um valor de $9,54 \times 10^4 \text{C/mol}$. Por outro lado, a carga total usada na deposição pode ser obtida como produto da corrente, $I(\text{A})$, pelo tempo de deposição, $t(\text{s})$, se a corrente de deposição for mantida constante. No caso da corrente variar durante a deposição, temos:

$$Q = \int I dt \quad (21)$$

A massa de depósito no presente caso, W_{pt} pode ser obtida portanto, multiplicando o número de moles do metal reduzido pelo peso atômico M da platina (aproximadamente $195,1 \text{g/mol}$) :

$$W_{\text{pt}} = \frac{M}{nF} \int I dt \quad (22)$$

Idealmente a espessura do depósito, δ (cm), pode também ser estimada por :

$$\delta = \frac{W_{\text{pt}}}{dA} = \frac{M}{nFdA} \int I dt \quad (23)$$

onde d é a densidade do metal (g/cm^3) e A é a área de deposição (cm^2). Analogamente, pode também ser inferida a massa e espessura de depósito para o Irídio, assumindo a carga de reação obtida nas cronoamperometrias como oriundas da redução catódica, pela reação:



No caso do presente estudo, houve a deposição de platina em dois momentos, para obtenção do sistema de partida Ti/Pt e para a obtenção final do sistema de composição Ti/Pt/Ir/Pt. Logo, para o cálculo de massa total depositada de

platina, somou-se as duas contribuições, W_{Pt} da camada interna e W_{Pt} da camada externa, sendo que a maior massa total depositada de platina foi de em torno de 26 μ g. Uma outra unidade bastante utilizada na literatura para avaliação de área de eletrodepósitos de platina, é a chamada área de superfície eletroquímica específica, do inglês *SECSA*, que usa a relação de metro² de platina por grama de platina. O uso da *SECSA* é amplamente utilizado para eletrodos de altas áreas superficiais como eletrodos de Pt/C obtidos por eletrodispensão, por exemplo, onde inclusive a aplicação comercial em células a combustível é bastante relevante, o que não é o caso dos eletrodos aqui confeccionados.

Os resultados dos cálculos de massa depositadas e espessura nominal de depósitos estão descritos nas tabelas 4.4 e 4.5, para os ensaios aqui designados inicialmente de A,B,C,D. Tais ensaios foram também posteriormente caracterizados quanto aos efeitos catalíticos e os resultados estarão descritos nas próximas seções do trabalho.

Tabela 4.4: Massas eletrodepositadas na confecção dos sistemas Ti/Pt/Ir/Pt

	Carga de Pt (mC)	Massa de Pt(μg)	Carga de Ir(mC)	Massa de Ir(μg)
Ensaio A	26,5	13,4	3,0	1,99
Ensaio B	51,5	26,0	3,0	1,99
Ensaio C	27,0	13,6	6,0	3,98
Ensaio D	52,0	26,3	6,0	3,98

É importante deixar claro que as estimativas de espessura nominal dos depósitos foram feitas usando a equação 23, tendo sido utilizada como áreas: a área geométrica do titânio (no caso da primeira deposição de platina), a área eletroativa de platina (para as camadas de Irídio eletrodepositadas em Ti/Pt) e a área eletroativa do Irídio (para as últimas camadas de platina sobre o sistema Ti/Pt/Ir). Para a área eletroativa do Irídio, a mesma metodologia usada para a Pt foi empregada, utilizando a região de *UPD* do hidrogênio [104,105]. Os resultados estão apresentados na tabela 4.5, onde δPt_{int} representa a espessura calculada para a camada interna de platina, δIr_{inter} é a espessura da camada intermediária de Irídio e δPt_{ext} é a espessura da camada externa de platina. Para fins de melhor visualização, a Figura 4.12 ilustra a contribuição individual de cada elemento na espessura total do sistema de multicamadas. Nota-se que as camadas de Pt externa

se mantém com espessuras praticamente constantes, enquanto que as camadas interna de platina e a camada intermediária foram as variáveis do sistema. Por sua vez, são essas as variáveis que servirão de fatores para um melhor estudo da influência das espessuras na atividade catalítica, cujos resultados serão explorados ao longo do trabalho. Vale ainda deixar claro que na Figura 4.12, houve a normalização da contribuição individual de cada espessura pela espessura total das MMs aqui calculadas.

Tabela 4.5: Espessura nominal calculada dos eletrodepósitos dos sistemas Ti/Pt/Ir/Pt

	δ Pt _{int} (nm)	δ Ir _{inter} (nm)	δ Pt _{ext} (nm)	δ Total (nm)
Ensaio A	21,10	0,50	0,30	21,90
Ensaio B	42,20	0,30	0,43	42,93
Ensaio C	21,10	0,93	0,27	22,30
Ensaio D	42,20	0,59	0,41	43,21

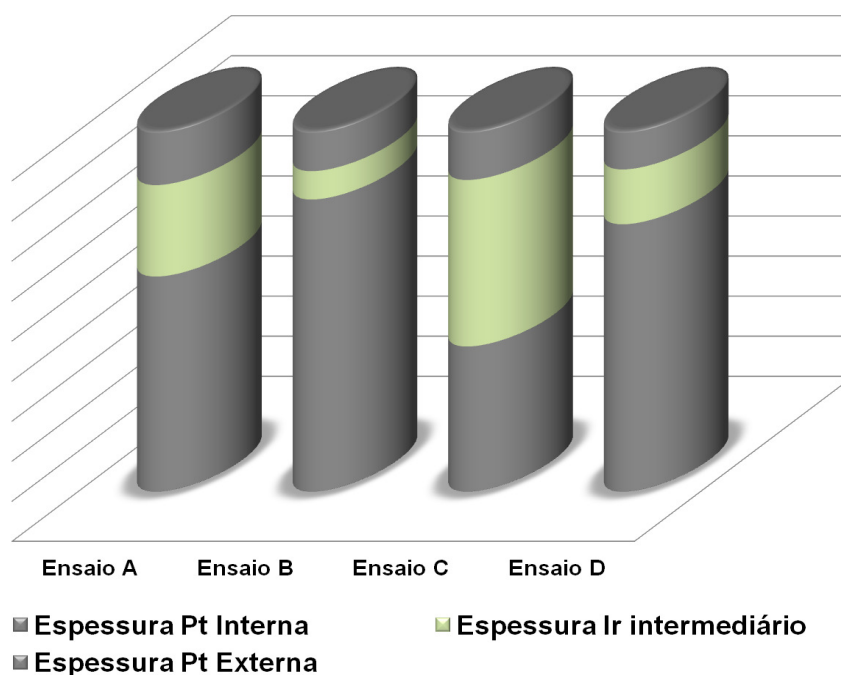


Figura 4.12: Contribuição individual da espessura de cada componente do sistema de multicamadas metálicas. Valores normalizados pela espessura nominal total.

4.3 Obtenção do sistema de Multicamadas Metálicas

As multicamadas de Irídio e Platina foram eletrodepositadas sobre os sistemas Ti/Pt através da aplicação de potencial fixo, de 0,05V, com controle da

carga. A caracterização dos perfis obtidos foram avaliados por voltametrias cíclicas. A identidade voltamétrica típica do sistema final Ti/Pt/Ir/Pt está ilustrado na Figura 4.13

O controle dos tempos de deposição é a variável mais comum usada na literatura[10,25,26,106] em termos de eletrodeposição com potencial ou corrente fixa. No presente trabalho, no entanto, ao invés de controlar-se simplesmente o tempo de deposição, realizou-se um controle da carga coulômbica envolvida no processo de redução dos íons platina, devido a observação experimental de que a reprodutibilidade dos perfis voltamétricos obtidos era melhor garantida quando se utilizava tal procedimento.

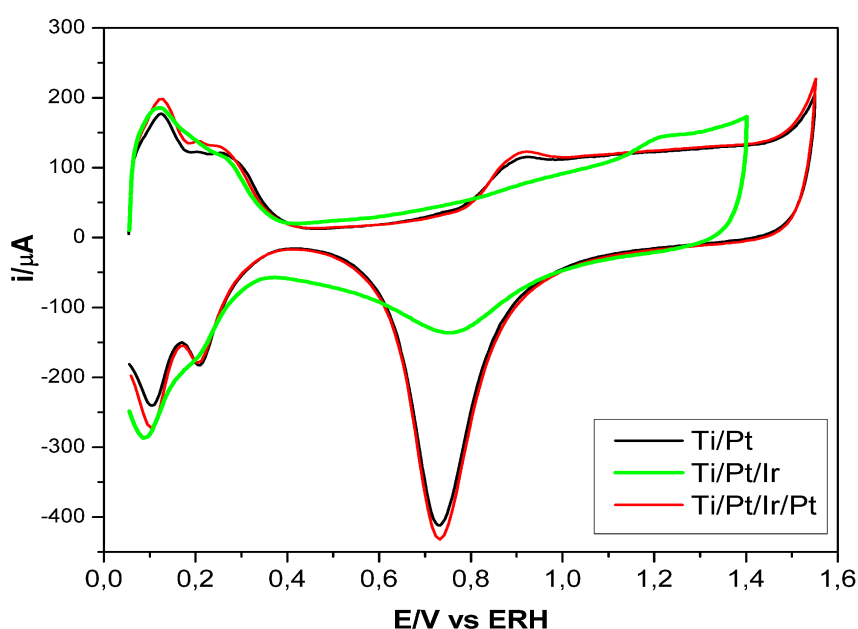


Figura 4.13: Identidade Voltamétrica típica do sistema de multicamadas Ti/Pt/Ir/Pt obtido por eletrodeposição potencioestática. $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

O processo da adsorção de hidrogênio sobre o irídio e platina tem início praticamente na mesma região de potencial, porém os picos referentes a esses processos se tornam achatados se comparados com os picos bem definidos da Platina[107]. Processos relacionados à região de dupla camada correspondem à mesma extensão de potencial da platina. A grande distinção característica do Ir com relação aos outros metais nobres, está na região de adsorção de oxigênio, onde o comportamento observado é comumente interpretado em termos de quimissorção

reversível de espécies oxigenadas na superfície metálica[104]. A camada externa de Pt depositada foi controlada com intuito de gerar áreas eletroativas mais próximas possíveis da camada interna, referente ao sistema de partida Ti/Pt. Com isso fixou-se a condição de existir a sobreposição dos perfis voltamétricos de ambas as camadas de platina (como pode ser comprovado pela Figura 4.13), pensando a princípio em se evitar futuras conclusões errôneas relacionadas a efeito de área.

Ainda com essa preocupação de descartar possíveis efeitos de área, para os testes de efeito catalítico descritos ao longo do trabalho, todas as correntes obtidas foram normalizadas pela área eletroativa.

Com relação a investigação da morfologia dos eletrodepósitos obtidos, imagens de AFM para os sistemas Ti/Pt/Ir e Ti/Pt/Ir/Pt foram obtidas. Na Figura 4.14 está evidenciado que a regularidade do eletrodepósito é mantida para a amostra de Ti/Pt/Ir, sendo que aparentemente há a formação de grãos maiores na amostra das multicamadas completas(Ti/Pt/Ir/Pt).

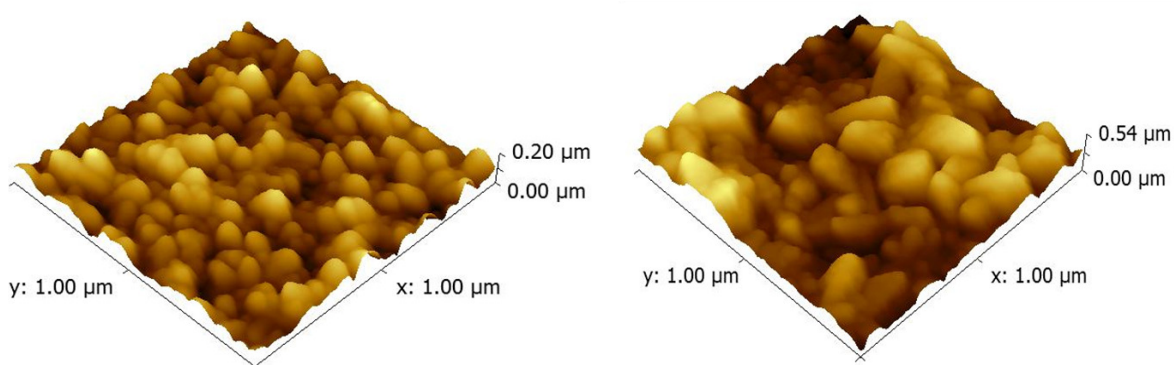


Figura 4.14: Imagens de AFM 3D dos eletrodepósitos sobre o sistema de partida(Ti/Pt). À esquerda imagem da amostra de Ti/Pt/Ir. À direita, imagem das MMs completas, sistema Ti/Pt/Ir/Pt.

Esse aparente aumento do tamanho dos grãos, pode estar também associado a uma morfologia diferenciada do eletrodepósito, como a possível formação de estruturas tri-dimensionais tipo espinhos ou flor, como já reportado na literatura para eletrodepósitos de platina em diferentes substratos [65,108]. Nesse caso, a definição do contorno da partícula através de técnica de AFM fica prejudicado.

4.4 Planejamento Fatorial na avaliação do efeito da espessura das MMs

Com o objetivo principal de se verificar a influência da espessura das intercamadas na atividade catalítica da heteroestrutura, foi proposto um planejamento

fatorial 2^2 com ponto central, onde as variáveis e níveis estão descritos na tabela 4.6, a seguir:

Tabela 4.6: Variáveis do Planejamento Fatorial

Variável	Q_{dep}		
	Nível +	Nível -	Ponto Central
Camada Interna de Pt (<i>Pt in</i>)	50mC	25mC	37,5mC
Camada Intermediária de Ir (<i>Ir inter</i>)	6mC	3mC	4,5mC

A avaliação da atividade catalítica partiu primeiramente na obtenção de densidades de correntes (j) para a eletroxidação do metanol. As densidades de corrente obtidas para as multicamadas Ti/Pt/Ir/Pt foram então normalizadas pelas respostas correspondentes ao sistema de partida, Ti/Pt. Portanto obteve-se uma densidade de corrente relativa (J_{rel}) para cada ensaio. Na Figura 4.15 está ilustrado um exemplo de como se obtiveram as respostas em J_{rel} .

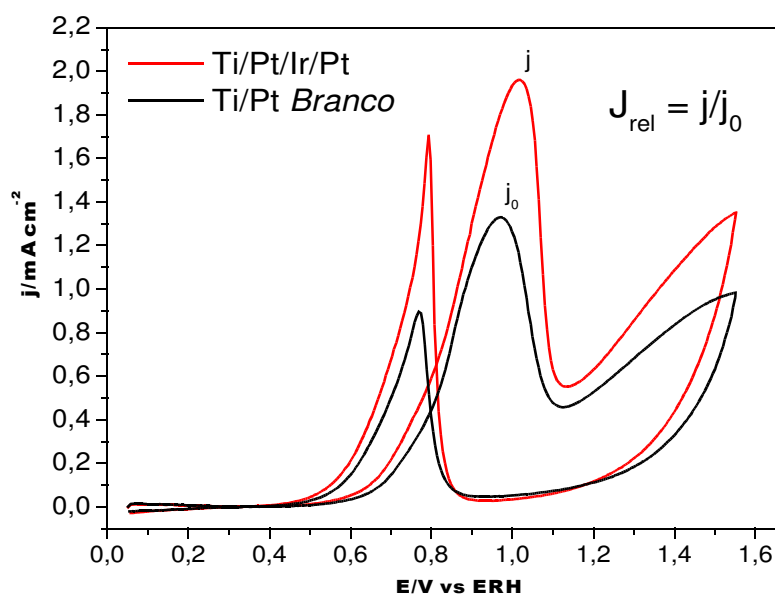


Figura 4.15: Voltamograma de oxidação do metanol para o sistema de partida(em preto) e o sistema de MM(em vermelho). $v = 50\text{mVs}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$. Em destaque cálculo da densidade de corrente relativa adotado.

A descrição de cada ensaio realizado nos diferentes sistemas de MMs, está contido na tabela 4.7. Lembrando que os valores aqui apresentados, são médias de experimentos feitos em duplicata.

Tabela 4.7: Descrição dos ensaios usados no planejamento fatorial 2^2 com ponto central.

	Nível	Sistema de MM	$A_{\text{elet}} \text{ (cm}^2\text{)}$
Ensaio A	- -	Ti/Pt _{25mC} /Ir _{3mC} / Pt	1,77
Ensaio B	+ -	Ti/Pt _{50mC} /Ir _{3mC} / Pt	2,91
Ensaio C	- +	Ti/Pt _{25mC} /Ir _{6mC} / Pt	1,91
Ensaio D	+ +	Ti/Pt _{50mC} /Ir _{6mC} / Pt	2,99
Ponto Central	0	Ti/Pt _{37,5mC} /Ir _{4,5mC} / Pt	2,13

Os picos característicos de oxidação do metanol sobre platina foram observados para todos os eletrodos confeccionados. Na Figura 4.16 estão as curvas voltamétricas dos dois sistemas de partida aqui testados. Pode-se verificar através dos voltamogramas, respostas eletroquímicas que vão de acordo com o comportamento típico da platina policristalina ao ser submetida ao primeiro ciclo de polarização em solução contendo metanol. Comportamento esse que já foi intensivamente reportado e estudado na literatura [3,46,47,53].

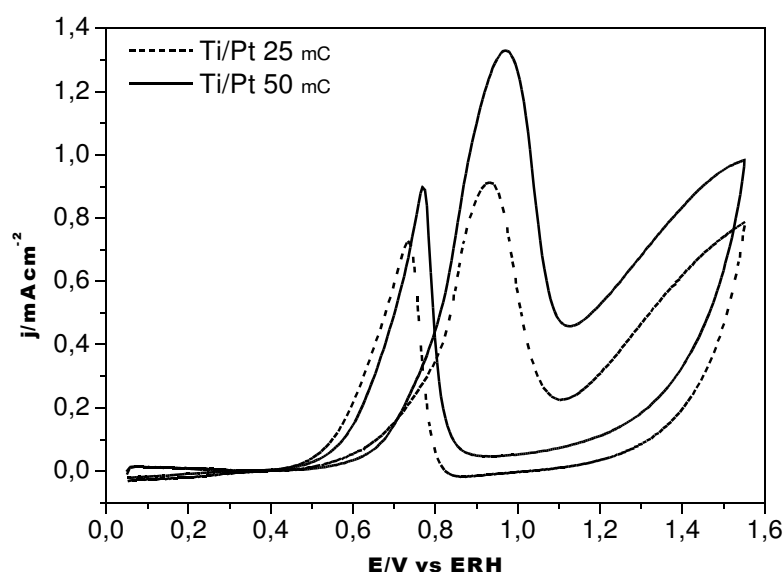


Figura 4.16: Curvas voltamétricas para a oxidação do metanol em meio de HClO_4 0,1 M para os sistemas de partida usados no Planejamento Fatorial. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

No primeiro ciclo, é possível observar o aparecimento de dois picos anódicos na varredura no sentido positivo, com início de por volta de 0,6V e 1,25V. A varredura no sentido inverso, resulta em um terceiro pico anódico de reativação, sugerindo a oxidação do metanol ainda em solução.

Segundos dados na literatura, o primeiro processo anódico é atribuído a remoção das espécies adsorvidas/desidrogenadas oriundas da oxidação do metanol

(CO adsorvido por exemplo), pelas espécies oxigenadas presentes na superfícies do metal, como PtOH[45,109]. Durante este processo, que ocorre em 0,85 V, podem ser formadas as espécies CO, CO₂, HCOOH, HCOH e HCOOCH₃, e há, posteriormente, a readsorção do metanol . Sabe-se que para o segundo processo anódico (1,25 V), as principais espécies produzidas são HCOH, CO₂ e HCOOH [3,11,110,111].

Para cada ensaio descrito pelo planejamento fatorial, foram realizadas as voltametrias de oxidação do metanol. A média dos resultados estão descritos na tabela 4.8 e na Figura 4.17 estão ilustrados os voltamogramas obtidos para cada ensaio.

Tabela 4.8: Média das respostas em densidade de corrente relativa para os ensaios de eletroxidação do metanol.

	Níveis	Sistema	J _{rel}
Ensaio A	- -	Ti/Pt _{25mC} /Ir _{3mC} / Pt	1,42
Ensaio B	+ -	Ti/Pt _{50mC} /Ir _{3mC} / Pt	1,36
Ensaio C	- +	Ti/Pt _{25mC} /Ir _{6mC} / Pt	2,76
Ensaio D	+ +	Ti/Pt _{50mC} /Ir _{6mC} / Pt	1,78
Ponto Central	0	Ti/Pt _{37,5mC} /Ir _{4,5mC} / Pt	1,15

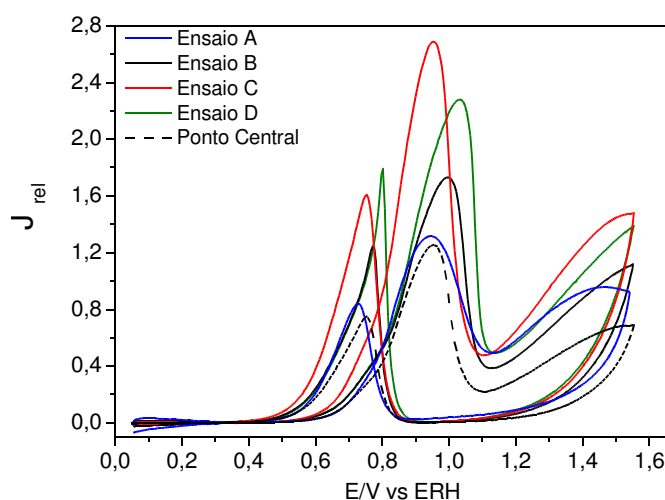


Figura 4.17: Respostas de corrente frente a oxidação anódica do Metanol para os diferentes sistemas MMs usados no planejamento fatorial. $v = 50\text{mVs}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$

As densidades de corrente obtidas para todos os sistemas de MM foram superiores aos sistemas de partida Ti/Pt correspondentes, sendo que a melhor resposta obtida foi para o sistema C.

Outra informação importante que pode ser retirada dos ensaios de voltametrias cíclicas é a razão dos picos anódicos na varredura no sentido positivo de potenciais (J_a) com os picos anódicos na varredura no sentido negativo de potenciais (J_c). A tabela 4.9 apresenta os valores médios obtidos para ensaios em duplicata da Razão J_a/J_c :

Tabela 4.9: Valores médios de J_a/J_c obtidos para dois ensaios em cada nível do Planejamento Fatorial

Sistema	Nível	Ensaio	Razão média J_a/J_c
<i>Ti/Pt_{25mC}</i>	-	<i>branco</i>	1,28
Ti/Pt _{25mC} /Ir _{3mC} /Pt	- -	A	1,51
Ti/Pt _{25mC} /Ir _{6mC} /Pt	- +	C	1,68
Ti/Pt _{50mC}	+	<i>branco</i>	1,44
Ti/Pt _{50mC} /Ir _{3mC} /Pt	+ -	B	1,41
Ti/Pt _{50mC} /Ir _{6mC} /Pt	+ +	D	1,31

Levando em conta que o pico de re-ativação na varredura catódica possa aumentar conforme o aumento de espécies residuais da oxidação do metanol durante a primeira varredura anódica, valores menores da razão j_a/j_c podem evidenciar uma maior acumulação de espécies envenenantes. Logo, percebe-se que valores mais altos desse parâmetro podem indicar uma maior eficiência catalítica do sistema[65].

Segundo os dados da Tabela 4.9, embora as diferenças sejam pequenas, os sistemas de MMs apresentaram valores maiores de razão J_a/J_c em relação ao substrato de titânio platinizado apenas para o conjunto de experimentos dos ensaios A e C. Nesse caso o maior aumento obtido foi para o ensaio C, o qual gerou valores médios de J_a/J_c em torno de 31% maior que àqueles obtidos para o sistema de partida correspondente. Tal observação vai de acordo também com os dados obtidos para o valor de J_{rel} , lembrando que foi para o sistema C, o melhor resultado registrado.

Outra característica que deve ser notada, é a região do início do processo oxidativo (em torno do potencial *onset*). A Figura 4.18 traz em destaque a região do voltamograma em torno do *onset* da oxidação anódica do metanol para o sistema C.

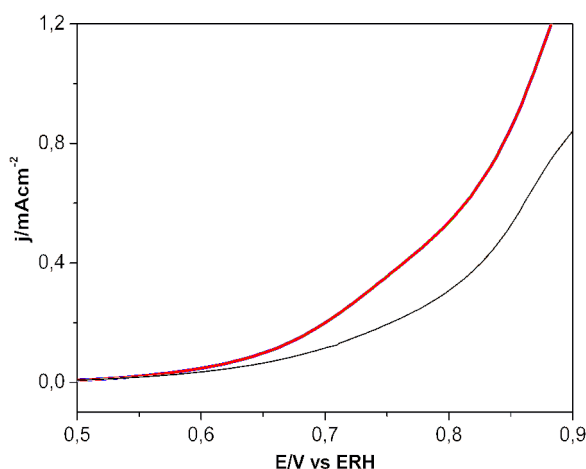


Figura 4.18: Voltamograma de oxidação do metanol. Aumento na região do início do processo oxidativo para o ensaio C. Respostas obtida para o sistema MM (em vermelho) com relação ao sistema de partida (em preto).

Observou-se para todos os sistemas de MMs em geral, um deslocamento do início do processo de oxidação do metanol para potenciais ligeiramente menos anódicos. Sabe-se que a aplicação de valores de potenciais menores é uma qualidade bastante desejável em sistemas eletrocatalíticos, pois evidencia de fato a existência de uma menor barreira energética para o acontecimento da reação estudada, ou em outras palavras, que a catálise está sendo favorecida.

Para melhor interpretar como é a influência da espessura do filme de platina e de irídio na resposta catalítica do sistema de MM, foi feita uma representação do planejamento fatorial num quadrado, com um eixo pra cada fator (variável). Como são apenas dois fatores, o espaço definido por eles é um plano, onde as respostas ocupam os vértices e no centro do quadrado está o ponto central (Figura 4.19). Os efeitos principais também chamados de contrastes, são as diferenças médias entre os valores situados em arestas opostas e perpendicularmente ao eixo do fator correspondente. O efeito de interação entre os fatores, é o contraste entre as duas diagonais, considerando positiva a diagonal que liga o ensaio A(- -) ao ensaio D(+ +). Uma análise inicial da Figura 4.19, permite sugerirmos que o aumento da resposta catalítica pode estar atribuída a dois fatores:

- a) Aumento da espessura de Irídio (eixo y);

b) Diminuição da espessura interna da platina (eixo x)

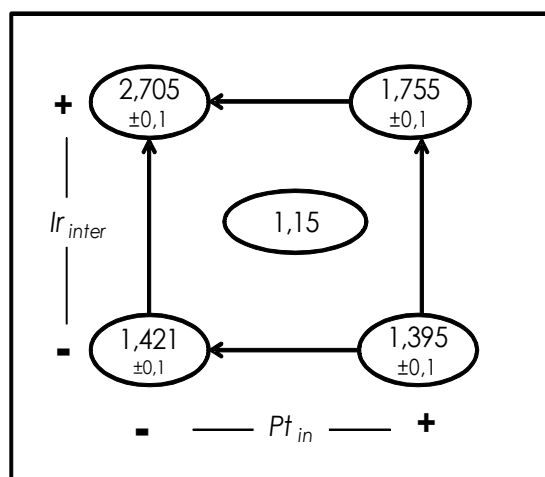


Figura 4.19: Representação geométrica do planejamento fatorial de dois níveis com ponto central.

Para se avaliar se os resultados são estatisticamente significantes e se há interação entre os fatores, é preciso estimar inicialmente os erros experimentais das respostas individuais. A extensão desse erro é importante para decidir se existem ou não efeitos significativos que possam ser atribuídos à ação dos fatores. A tabela 4.10 descreve os valores obtidos para os efeitos, bem como as variâncias e erros nas medidas.

Tabela 4.10: Erros e efeitos obtidos para o planejamento Fatorial

Ensaio	Médias	Variâncias	Efeitos	Erros
A	1,42	0,0018	Média 1,8500 ±	0,0202
B	1,38	0,0000	Pt _{in} -0,5383 ±	0,0404
C	2,82	0,0127	Ir _{inter} 0,8943 ±	0,0404
D	1,78	0,0033	Pt x Ir -0,5004 ±	0,0404

Só podemos considerar significativo os efeitos cujas estimativas forem superiores em valor absoluto ao produto do erro padrão pelo ponto da distribuição de *Student*. Logo, assumindo 95% de confiança, temos:

$$t_4 \times S_{efeito} = 2,776 \times 0,0404 = 0,112 \quad (25)$$

Logo, todos os efeitos podem ser considerados estatisticamente significativos, sendo que o valor de maior significância obtido foi para a variável que corresponde a

espessura da camada intermediária de Ir. Por ser um valor positivo, podemos afirmar que aumentar a espessura da intercamada de irídio leva à valores de respostas maiores. Contudo, foram obtidos valores de efeito negativo para a variável espessura da camada interna de platina, bem como para a interação entre as duas variáveis (efeito cruzado). Isso significa dizer que aumentar a espessura interna de platina diminui a resposta, e aumentar ambos os fatores principais também possui efeito de diminuição de resposta catalítica.

Para uma melhor visualização do planejamento, o próximo passo foi modelar uma superfície de resposta, assumindo que na região investigada, ela seja uma função linear dos fatores e que, portanto, a resposta possa ser estimada pela equação:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_1 x_2 \quad (26)$$

onde b_0 , b_1 , b_2 e b_3 sejam os estimadores dos parâmetros do modelo e x_1 e x_2 sejam as variáveis codificadas[89].

Neste caso, a matriz X será dada por:

Matriz X			
1	-1	-1	1
1	1	-1	-1
1	-1	1	-1
1	1	1	1
1	0	0	0
1	0	0	0
1	0	0	0

Sendo que a primeira coluna corresponde ao termo b_0 , e as restantes b_1 , b_2 e b_3 . Já para a matriz resposta temos:

Matriz Resposta	
Y =	1,42
	1,36
	2,76
	1,78
	1,13
	1,15
	1,18

Para os cálculos dos parâmetros b_0 , b_1 , b_2 e b_3 faz-se necessário aplicar as seguintes operações matriciais

$$b = (X' X)^{-1} X' Y \quad (27)$$

Logo, podemos chegar a equação do modelo ajustado :

$$y = 1,5410 - 0,2450 x_1 + 0,4150 x_2 - 0,2300 x_1 x_2 \quad (28)$$

cuja modelagem da superfície de resposta está apresentada na Figura 4.20.

Na superfície de resposta é possível ver, com maior clareza, os efeitos positivos do aumento da espessura da intercamada de Ir. A região referente às melhores respostas são justamente àquelas correspondentes aos menores valores de platina e maiores valores de irídio, como já discutido anteriormente.

Em resumo, o uso do planejamento fatorial nesta etapa do trabalho é sem dúvida, de grande valia para se apontar as condições ótimas para se obter as respostas desejadas (maiores densidades de corrente). Aqui, as *respostas estatísticas* indicaram que maiores espessuras de Irídio e menores espessuras de Pt interna sejam estas condições ótimas.

Em um segundo momento, se faz necessário uma argumentação de caráter técnico que explique, ou ao menos, indique possíveis explicações para as observações experimentais. Assumindo que nesse caso, só há platina exposta em ambos os sistemas, não se espera que haja mecanismo bifuncional atuante. Na

tentativa de melhor elucidar tais questões, o trabalho se direcionou para os testes de atividade catalítica, descritos nas próximas seções.

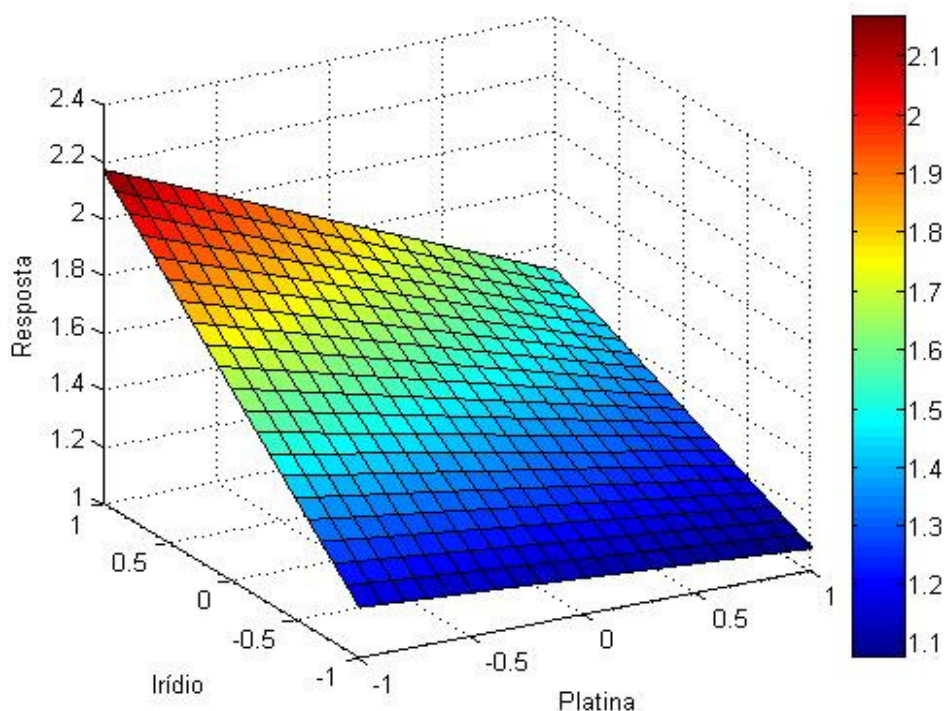


Figura 4.20: Modelagem da Superfície de resposta do Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central.

4.5 Avaliação do efeito catalítico

No item anterior, foi apresentada a avaliação do efeito catalítico feita através do acompanhamento voltamétrico das reações de oxidação do metanol, tendo neste caso como informação principal, as densidades de corrente máximas obtidas. Com o intuito de complementar o estudo catalítico, foram empregadas outras abordagens de caráter eletroquímico, que serão melhor detalhadas nesta seção do trabalho, nas quais incluem:

- ◆ Cronoamperometria de Oxidação do metanol ;
- ◆ Voltametria de Adsorção : *Stripping* de CO ;
- ◆ Análise de Energia de Ativação Aparente ;
- ◆ Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

4.5.1 Cronoamperometria de Oxidação do metanol

Tendo em vista os resultados previamente obtidos com relação a influência positiva da espessura da camada intermediária de irídio na heteroestrutura, foram escolhidos para uma melhor caracterização, os ensaios com as maiores espessuras de irídio intermediário.

Foram empregados testes de polarização constante a 0,6V por vinte minutos, para averiguar a estabilidade da corrente frente ao processo oxidativo. Os resultados das oxidações em estado quasi estacionário estão na Figura 4.21 .

Em primeira instância pode-se observar que as densidades de corrente para as MM são da ordem de 2,5 vezes maiores que para os sistemas de partida durante todo o tempo de polarização, o que vai de acordo com as informações obtidas nas voltametrias cíclicas de oxidação do metanol. No caso das voltametrias de oxidação, as respostas catalíticas para as MMs foram de até 2,71 vezes maiores em termos da média de densidade de corrente, que os sistemas de partida (Ver Tabela 4.8)

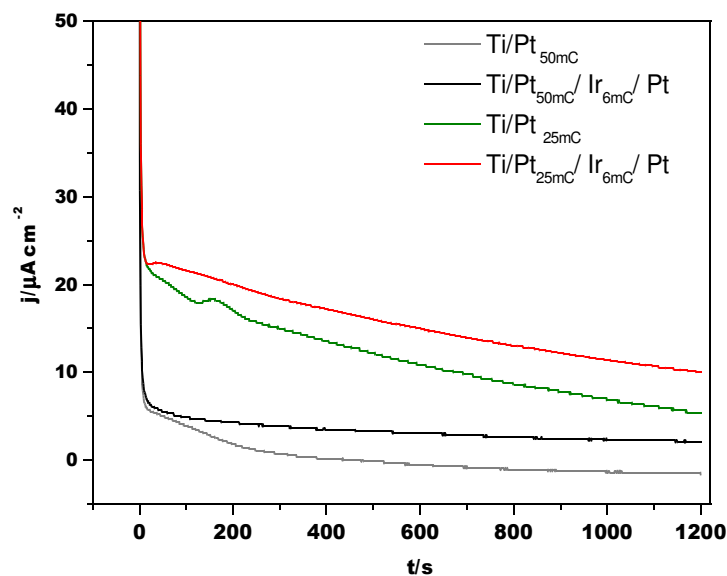


Figura 4.21: Curvas de polarização a 0,6V em solução 0,5M de metanol em HClO_4 0,1M.

Para as respostas dos sistemas $\text{Ti/Pt}_{50\text{mC}}$ e $\text{Ti/Pt}_{50\text{mC}}/\text{Ir}_{6\text{mC}}/\text{Pt}$, observa-se que a taxa de queda de corrente se torna muito pequena já partir dos 400s, indicando uma tendência a estabilização da corrente por longos períodos de tempo, a qual pode ser chamada de corrente de oxidação no estado pseudo-estacionário [112,113]. Nota-se também que o perfil do transiente de corrente no tempo varia com uma queda abrupta, de forma exponencial até os primeiros 100s, sendo que a partir dos 400s

uma tendência a estabilização da corrente fica mais evidente. Essa queda abrupta inicial da corrente está relacionada com a geração dos intermediários que adsorvem fortemente nos sítios ativos, bloqueando a superfície.

Por outro lado, este caráter linear não fica claro para os sistemas Ti/Pt_{25mC} e Ti/Pt_{25mC}/Ir_{6mC}/Pt mesmo após os 400s, onde a queda de corrente permanece a taxas significantes, pelo menos na faixa de tempo aqui estudada. Sob esse ponto de vista, podemos sugerir uma cinética diferenciada sobre os sistemas Ti/Pt_{25mC} e Ti/Pt_{25mC}/Ir_{6mC}/Pt, na qual tempos maiores que 1200s seriam necessários para atingir uma maior estabilização da corrente. Em outras palavras, tais sistemas continuam a promover a reação a taxas maiores, por mais tempo em comparação com os sistemas análogos Ti/Pt_{50mC} e Ti/Pt_{50mC}/Ir_{6mC}/Pt.

Desconsiderando os tempos iniciais de até 400s, onde o perfil de queda de corrente aproxima-se de um comportamento logarítmico, podemos inferir a partir de uma regressão linear dos valores de corrente para t>400s uma taxa de envenenamento, θ_{env} , cuja unidade seria a % de queda de corrente por segundo (%s⁻¹) [114,115]:

$$\theta_{env} = \frac{100}{I_0} \times \left(\frac{dI}{dt} \right) \quad (29)$$

Onde há a normalização pela corrente inicial, I_0 . Os valores calculados estão na tabela 4.10.

Tabela 4.11: Taxa de envenenamento em % s⁻¹

	I_0 (A)	dI / dt	θ_{env} (% s ⁻¹)
Ti/Pt _{50mC}	0,000017	2,07E-09	0,0121
Ti/Pt _{50mC} /Ir _{6mC} /Pt	0,0000049	2,64E-09	0,0539
Ti/Pt _{25mC}	0,000013	1,01E-08	0,0777
Ti/Pt _{25mC} /Ir _{6mC} /Pt	0,000018	8,93E-09	0,0496

Verifica-se através dos dados da tabela 4.10 que no caso do sistema de multicamadas que apresentou a maior densidade de corrente durante as eletrooxidações do metanol (Ti/Pt_{25mC}/Ir_{6mC}/Pt), a taxa de envenenamento obtida é cerca de 75% menor em comparação com o sistema de partida Ti/Pt_{25mC}.

A interpretação desses dados de cronoamperometria auxilia portanto no entendimento do comportamento do eletrodo frente ao processo de envenenamento. Analisando pelo ponto de vista da variação de corrente total pelo tempo, partindo do início da polarização onde têm-se a queda abrupta de corrente, verificou-se que os sistemas de partida mostraram uma queda absoluta de cerca de metade do valor inicial da corrente já por volta de 300 segundos, enquanto que o sistema de MM só respondeu com uma queda nesta mesma magnitude bem mais tarde, por volta dos 1100 segundos de reação (Figura 4.22). Em outras palavras, a estabilidade da densidade de corrente parece ser maior em sistemas de MM do que nos eletrodos de Ti platinizados. Ainda na Figura 4.22 para os sistemas a base de Ti/Pt_{50mC} , se analisarmos no tempo de 400s, podemos observar por exemplo, que há uma queda de 80% da corrente inicial para os sistemas de Ti/Pt contra apenas 20% para o sistema MM.

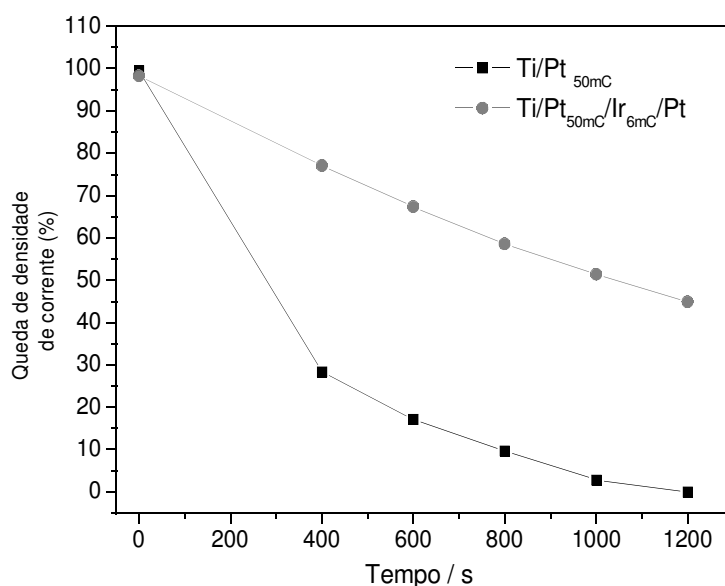


Figura 4.22: Porcentagem da queda da corrente em função do tempo durante a oxidação do metanol para as sistemas a base de Ti/Pt_{50mC} .

Isso pode ser atribuído por exemplo, a um menor envenenamento do sistema de MM, onde os sítios ativos parecem estar por mais tempo livres para atuar no processo oxidativo. Portanto, as MM demonstram ser mais tolerantes aos agentes envenenantes como o CO, o que é evidenciado pela estabilidade na densidade de corrente, em valores de tempo superiores àqueles correspondentes aos sistemas de partida. Já no caso dos sistemas baseados em Ti/Pt_{25mC} a diferença de taxa de queda de corrente aparenta ser menor, embora o sistema de MMs ainda revelem uma

queda de corrente mais lenta, como mostra a Figura 4.23. Uma queda de 50% no valor da corrente inicial ocorre no tempo de 600s para o sistema $\text{Ti/Pt}_{25\text{mC}}$, no entanto a mesma porcentagem de queda no sistema de MM só ocorre em 1200s.

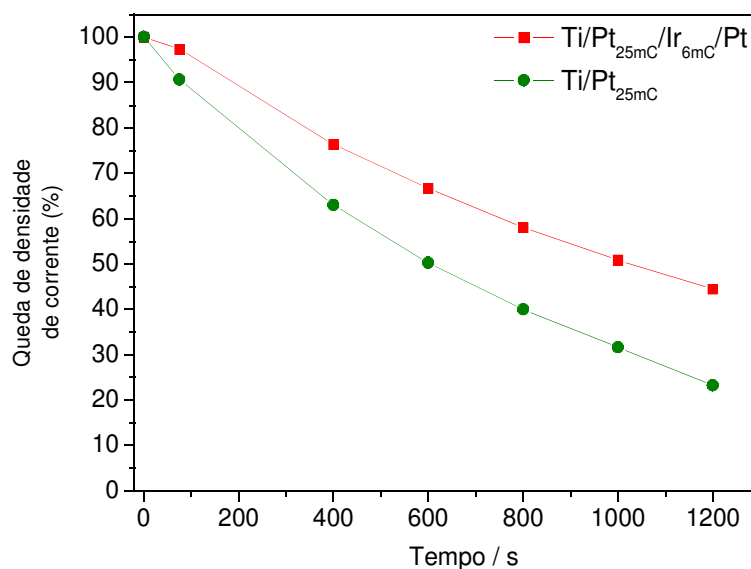


Figura 4.23: Porcentagem da queda da corrente em função do tempo durante a oxidação do metanol para as sistemas a base de $\text{Ti/Pt}_{25\text{mC}}$.

A evidência experimental aqui discutida sugere então diferenças nos processos de transferência de carga nos sistemas Ti/Pt e Ti/Pt/Ir/Pt . Devido a esta cinética ser diferenciada, as diferenças nos transientes obtidos pela polarização dos eletrodos por 1200s sugerem que as MM sejam sistemas catalíticos mais tolerantes com relação ao eletrodo de Ti/Pt somente. Essa tolerância, indica que a reação de oxidação anódica sobre as MM gera menos espécies CO que poderiam se adsorver e envenenar a superfície, ou ainda, que essas espécies geradas estejam mais fracamente adsorvidas na superfície.

A respeito dos estudos a cerca de um possível enfraquecimento da adsorção de CO em sistemas catalíticos modificados a base de platina, trabalhos na literatura geralmente recorrem ao acoplamento de técnicas eletroquímicas e estudos teóricos. Hoster et al.[116] reportaram variação das energias de adsorção e efeitos verticais ligantes em um estudo com sistemas de mono e multicamadas de platina sobre rutênio. Correlacionando os dados voltamétricos com estudos por DFT (*density functional theory*) e STM (*scanning tunneling microscopy*) os autores demonstraram que as superfícies apresentaram compressão atômica lateral (as quais resultam em tensões de rede) quando comparadas à estruturas bulk similares – $\text{Pt}(111)$.

Juntamente com o efeito vertical ligante, tais compressões atômicas laterais ocasionaram um enfraquecimento nas energias de adsorção de hidrogênio quando comparadas com Pt(111).

Gonzalez e Lima[117] prepararam eletrodos constituídos de monocamadas de Pt sobre nanopartículas de Ru e Rh dispersos em carbono (Pt/Rh/C e Pt/Ru/C), segundo a metodologia desenvolvida por Adzic et al.[74]. Os autores testaram as atividades eletrocatalíticas 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 relacionaram a 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 eletrocatalíticas para os eletrodos tipo multicamadas de Pt/Rh/C e Pt/Ru/C.

4.5.2 Voltametria de Adsorção : *Stripping* de CO

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.

A Figura 4.24 mostra o primeiro ciclo da voltametria cíclica para a oxidação anódica de CO adsorvido para o sistema de MM com melhor resposta nos ensaios previamente feitos para a oxidação do metanol. Como comparação foi realizado o mesmo experimento para o sistema de partida, ou seja, apenas para o titânio platinizado. Gás CO foi borbulhado na célula eletroquímica contendo eletrólito suporte por volta de cinco minutos, tendo sido submetido a mais 5 minutos de polarização a 0,05V para permitir o total recobrimento do eletrodo com CO. Após isso, o meio foi submetido a fluxo de N₂ para remoção do CO dissolvido. A principal evidência do recobrimento total da superfície eletródica com CO adsorvido é o bloqueio completo da corrente pseudo-capacitiva na região de potenciais abaixo de 0,4V [18], o que foi considerado nos experimentos realizados.

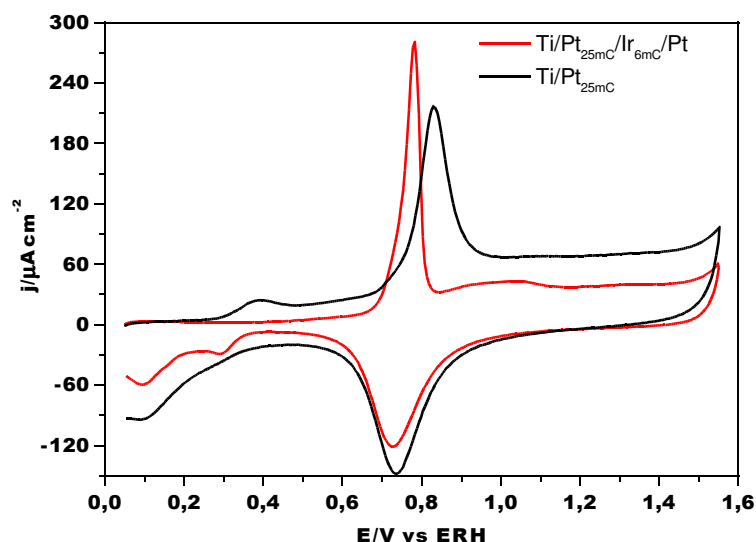
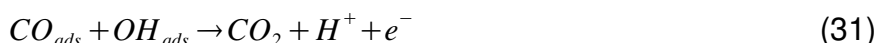


Figura 4.24: *Stripping* de CO adsorvido na superfície eletródica para Ti/Pt(em preto) e Ti/Pt/lr/Pt(em vermelho). Eletrodos de composição conforme o Ensaio C. Varredura linear a 50mVs^{-1} ; $T = 25^\circ\text{C}$.

Em geral, o que se entende da oxidação de monocamadas de CO adsorvidas sobre platina, é que ela se proceda ao longo do perímetro das ilhas de CO na superfície eletródica, iniciando pelos sítios que facilitam a adsorção eletroquímica de espécies oxigenadas, necessárias à formação de CO_2 [118], sendo que assumindo que a oxidação de pequenas moléculas obedecem o mecanismo de reação via Langmuir-Hinshelwood [119], temos que o processo de oxidação anódica do CO pode ser representado pelas reações:



Entre as curvas obtidas, estão evidentes na Figura 4.24 três diferenças importantes em relação ao pico de oxidação anódica do monóxido de carbono:

- a) densidade de corrente máxima obtida;
- b) potencial *onset*;
- c) formato do voltamograma como um todo.

No sistema de MM, o pico de oxidação do CO tem centro por volta de 0,76V, sendo que o potencial onset é 0,62V onde ocorre o início do aumento abrupto da corrente devido ao processo oxidativo do CO sobre a superfície eletródica. O valor

de densidade de corrente máxima obtida para o sistema de MM está em torno de 35% maior que o valor correspondente para o sistema de partida Ti/Pt, o que está de acordo com os dados discutidos previamente para a oxidação do metanol. Outro ponto a ser considerado é o deslocamento de cerca de 100mV para sobrepotenciais mais negativos para o processo sobre as MMs em comparação ao Ti/Pt somente.

Uma importante constatação feita a partir dos dados de *stripping*, é a existência de um ombro anódico um pouco acima de 0,4V, que aparece em evidência apenas no sistema de partida, ausente no entanto no voltamograma das MM. Quanto a possibilidade do ombro por volta de 0,4V ser a adsorção de alguma espécie contaminante, caso isso fosse verdade, ele deveria persistir em aparecer nos outros voltamogramas, uma vez que as mesmas soluções e reagentes nas mesmas condições experimentais, foram usadas. O que não ocorreu.

Gasteiger et al.[120] reportaram a presença de pré-picos no *stripping* de CO em Pt policristalina por volta de 0,4V vs ERH e correlacionaram tal fato a oxidação de espécies CO ligadas pelo tipo-ponte à Pt. A multiplicidade de picos anódicos principais e a presença de pré-picos foi bem estudada por Lamy et al.[21] que inclusive, associaram os picos a adsorção de CO em diferentes planos cristalinos de baixo índice de Miller. Estudos feitos a partir de nanopartículas de Pt, através de diferentes metodologias, costumam associar existência de pré-picos e múltiplos picos (bem como o sobrepotencial em que aparecem) aos diferentes tamanhos e distribuição de partículas. Um bom artigo de revisão que trata de eletrooxidação de CO em substratos de platina de alta área superficial está em [66]. Uma abordagem não menos interessante é feita por Lebedeva et al.[75] em que o processo oxidativo de CO adsorvido é analisado pelo ponto de vista de densidade de defeitos na superfície, tendo sido reportado inclusive diferenças importantes no formato dos picos anódicos. No presente caso, quanto ao formato do pico anódico principal, fica claro que há um alargamento de pico para o sistema de partida, em contraste ao pico mais estreito e bem definido obtido para o processo em MMs. Picos mais alargados podem sugerir que existam vários processos acoplados, mas que nessa velocidade de varredura utilizada aparecem como uma resposta única, ou ainda que existam uma maior distribuição de estados superficiais.

Maillard et al. também reportaram pré-picos e multiplicidade de picos anódicos não só em *strippings* de CO mas também em cronoamperogramas, onde

os autores atribuíram os resultados não somente ao parâmetro tamanho de partícula, mas a presença do que chamaram de “heterogeneidade inter-particular ” (do inglês *interparticle heterogeneity*) [122]. Gutierrez et al.[123] estudaram a eletrooxidação do stripping de CO em função do número de monocamadas de Pt eletrodepositada sobre Au. Os autores observaram a completa formação de uma monocamada de Pt, uma vez que processos redox característicos à superfície do substrato de Au não estavam mais presentes. Os valores de densidade de corrente e potencial de pico para o *stripping* de CO, foram deslocados para valores mais negativos com o incremento no número de monocamadas, chegando até dez monocamadas de Pt. Os autores sugerem que as mudanças eletrocatalíticas sejam devido a dois fatores: 1) aos distintos parâmetro de rede da Pt e Au, o que acarretaria tensão das monocamadas de Pt sobre Au (enfraquecendo assim a ligação Pt-CO e 2) aumento da densidade de sítios ativos (steps e kinks) sobre a superfície de Pt.

Sob a ótica da possível tensão de rede criada na estrutura, uma explicação razoável para os dados obtidos tanto para as voltametrias de oxidação do metanol e do CO, seria:

- Os sistemas de Ti/Pt e de MM Ti/Pt/Ir/Pt revelam diferentes tensões, que por sua vez causam diferenças nas energias da banda d da platina, e portanto diferentes energias de adsorção dos adsorbatos. Evidentemente as diferenças de parâmetros de rede entre o Ti e a Pt são muito mais discrepantes que no caso do Irídio e da Platina, que possuem mesma estrutura cristalina (tipo cúbica de face centrada). 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: $R_{Pt} = 135\text{pm}$ e $R_{Ir} = 134\text{pm}$. É possível que as bicamadas de Ir/Pt exibam uma tensão compressiva, levando a um abaixamento do centro da banda d e o enfraquecimento da adsorção dos intermediários da reação, a dizer a energia de adsorção Pt-CO. Logo, tal hipótese explica a cinética favorecida das reações investigadas sobre as MMs em relação ao sistema Ti/Pt. Outra questão a ser somada, é que no caso do sistema de partida Ti/Pt, uma performance catalítica inferior pode estar ligada ao fato de que a distância entre os átomos de Platina sejam maiores, conduzindo a um aumento do ϵ_d . Devido a alta rugosidade do substrato, a influência na micro-estrutura do

eletrodepósito formado (e portanto, a distância metal-metal) não pode ser negligenciada. Tendo em vista que as condições de contorno foram metodicamente repetidas para ambos ensaios, dificilmente podemos associar as diferenças observadas à efeito de parâmetros como concentração de espécie eletroativa, velocidade de varredura, temperatura ou potencial por exemplo, que são fatores reconhecidos por afetarem as identidades voltamétricas. Tanto a presença de pré-picos como a expressiva diferença de formato dos picos devem estar provavelmente associado à questões da própria diferença cinética dos processos nos diferentes sistemas estudados, como vem sendo discutido.

4.5.3 Análise de Energia de Ativação (E_a) Aparente

Uma outra informação útil para se comparar as performances catalíticas, pode ser retirada da investigação de parâmetros cinéticos como a energia de ativação. Diferentes valores numéricos de E_a reportados na literatura, para diferentes eletrocatalisadores, tem sido muitas vezes associados a etapas distintas do processo oxidativo do metanol [32]. No contexto eletroquímico, valores de E_a são determinados experimentalmente variando a temperatura do sistema e medindo as diferenças das respostas em corrente.

Estão implícitos nesse procedimento as premissas que (1) o único efeito da temperatura é na cinética do processo em estudo e (2) que qualquer variação na corrente é exclusivamente o resultado da mudança de temperatura. Amostras de Ti/Pt_{25mC}/Ir_{6mC}/Pt foram submetidas a ensaios de voltametria cíclica na faixa de 0,05V a 1,55V em solução contendo metanol 0,5M, em diferentes temperaturas. As respostas voltamétricas estão ilustradas na Figura 4.25.

Como esperado, a densidade de corrente é aumentada com o aumento da temperatura. Verifica-se que o pico na varredura para o sentido anódico mantém-se maior que o pico de re-ativação que aparece na varredura catódica. Porém ao realizar uma medida a 45°C, o perfil voltamétrico apresentou notáveis diferenças, como uma diminuição da corrente resultante para a voltametria a 45°C em relação à resposta a 35°C. A explicação mais plausível para as respostas inferiores observadas sob 45°C seria a a evaporação de parte do metanol considerando que este é, a pressão de 1 atm, 65 °C. Por essa razão, os valores obtidos para essa temperatura em particular não foram utilizados nos cálculos posteriores.

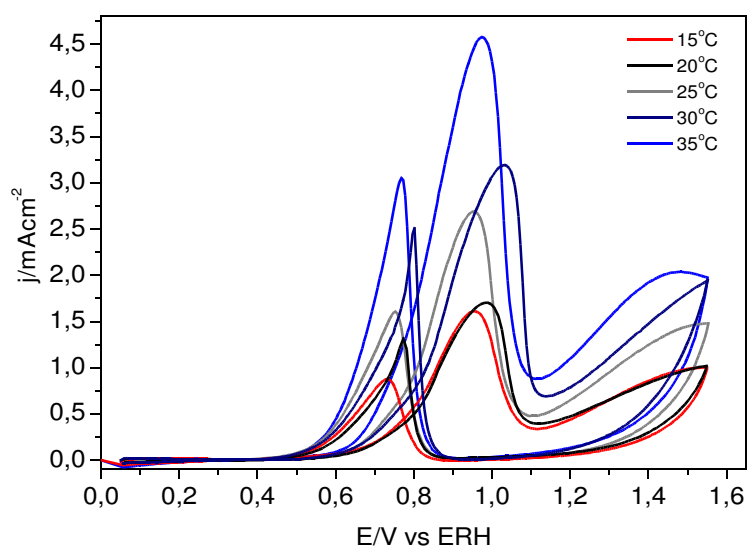


Figura 4.25: Voltametrias Cíclicas de oxidação do metanol em diferentes temperaturas. Respostas do Ensaio C. Varredura linear a 50mVs^{-1} ; $T = 25^\circ\text{C}$

Para estimar a E_a aparente plotou-se os valores de $\ln J_{\text{rel}}$ pelo inverso das temperaturas. Utilizando-se a relação de Arrhenius, obteve-se o valor de E_a , como mostra a Figura 4.26

A inclinação da reta obtida pelo ajuste linear, pode ser usada para obter a E_a do processo ocorrido:

$$i = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (32)$$

$$\ln i = \text{const.} - E_a/RT \quad (33)$$

Onde i é a corrente, R é a constante dos gases, T a temperatura em Kelvin e E_a , a energia de ativação.

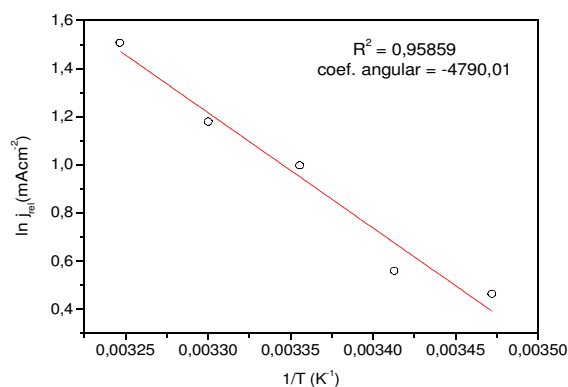


Figura 4.26: Gráfico de Arrhenius para o Ensaio C.

Para o sistema Ti/Pt_{25mC}/Ir_{6mC}/Pt, o valor obtido foi de 39,8 kJmol⁻¹. Valor este que vai de acordo com os números reportados na literatura para eletrocatalise de metanol sobre platina, embora comparações seja algo complicado frente a enorme variação nas condições experimentais, dependendo do trabalho analisado. Um grande número de valores experimentais determinados para a E_a da reação de oxidação anódica do metanol são encontradas na literatura, que aliás diferem bastante entre si. Valores encontrados para a Pt policristalina não são tão comuns como aqueles encontrados para ligas de Pt-Rh e para Pt em nanoescala, sendo que na grande maioria os valores foram determinados em meio ácido. Em 1981, Raicheva et al (e referências contidas) realizaram um dos poucos experimentos para se determinar a E_a para a oxidação anódica do metanol em valores de potenciais específicos em eletrodos de platina policristalina, em meio ácido[124]. Os autores reconheceram que valores de E_a são dependentes do potencial e diferem em como os dados são obtidos, se são nas varreduras anódicas ou catódicas. Os valores variaram de 41kJmol⁻¹ entre 0,86 a 0,97V vs ERH quando varreram o potencial primeiramente para sentidos anódicos na voltametria cíclica. A velocidade usada foi de 100mVs⁻¹, o que pode talvez ser muito rápida para se ignorar os transientes de corrente e então aumentar a influência dos processos de superfície[125]. Wakabayashi e colaboradores[126] determinaram E_a para a oxidação do metanol em filmes finos de platina através de voltametria cíclica. Os valores obtidos pelos autores foram menores que em [124] e variaram de 15 a 24kJmol⁻¹ em torno dos potenciais de 0,6 a 0,7V vs ERH. Esses valores foram obtidos em meio ácido e foi verificado um aumento na E_a com o aumento do potencial, tendo sido feita a varredura no sentido anódico. Valores maiores foram reportados para eletrodos do tipo Pt/C-Nafion e ficaram em torno de 70kJmol⁻¹ determinados em potenciais mais baixos, de 0,4V vs ERH[127]. Nesse artigo, os valores foram comparados a outros citados anteriormente para eletrodos do tipo Pt/C que variaram em torno de 60-70 kJmol⁻¹. Outras referências reportaram uma variação de E_a entre 22 a 95 kJmol⁻¹ para Pt e ligas de Pt para a oxidação do metanol[50,51,113,120,128–130]. Esses valores foram correlacionados muitas vezes às quais etapas eram as etapas determinantes da velocidade, nos quais foram considerados controles por adsorção-ativação, controles difusionais e controles estritamente via adsorção, dependendo do potencial aplicado.

Com relação a dados publicados pelo nosso grupo de pesquisa, utilizando a corrente no potencial de pico, através das mesmas condições experimentais, o valor aqui estimado de $39,8 \text{ kJmol}^{-1}$ se encontra ligeiramente abaixo dos $43,5 \text{ kJmol}^{-1}$ obtidos para a platina policristalina[18,20].

4.5.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Utilizando os dados de Impedância Eletroquímica e interpretando-os através de modelos de Circuitos Equivalentes foi possível monitorar as diferenças com relação as características elétricas da interface eletrodo/solução dos sistemas em estudo. A aplicação de um sinal *AC* de pequena amplitude, feita em uma ampla faixa de frequências a potencial constante, e em um segundo momento, em vários potenciais, possibilita diferenciar processos com tempos característicos distintos que na maioria das técnicas tradicionais eletroquímicas seriam vistos como contribuições simultâneas à resposta total.

A investigação do processo oxidativo do metanol em estado estacionário foi acompanhado por EIS para vários potenciais *DC* nos sistemas $\text{Ti/Pt}_{25\text{mC}}$ e $\text{Ti/Pt}_{25\text{mC}}/\text{Ir}_{6\text{mC}}/\text{Pt}$. Na Figura 4.27 está o gráfico de Nyquist para os dados obtidos em baixos potenciais para o sistema de partida ($\text{Ti/Pt}_{25\text{mC}}$).

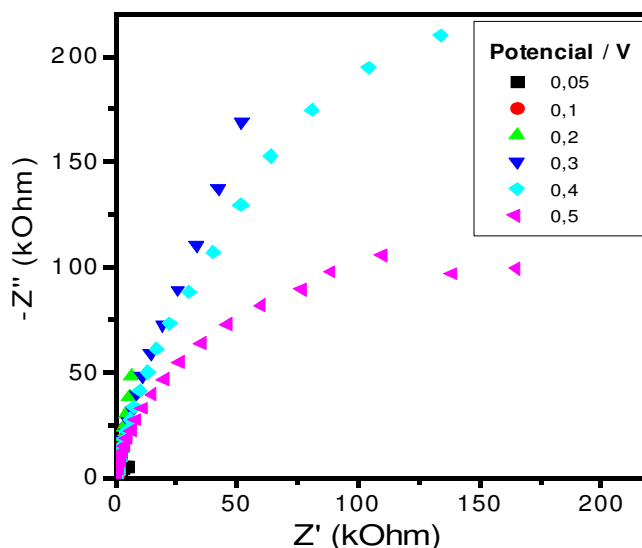


Figura 4.27: Gráfico de Nyquist para o sistema $\text{Ti/Pt}_{25\text{mC}}$ na faixa de potencial entre 0,05V e 0,4V.

Para os potenciais abaixo de 300mV observam-se como respostas, linhas de

inclinação próximas a 90° ao longo do eixo da impedância imaginária (Z''), característico por exemplo de eletrodos idealmente polarizáveis, o que estaria associado portanto a processos de carregamento da dupla-camada elétrica. É importante frisar que, nesta faixa de potencial, a oxidação do metanol não ocorre. Em destaque na Figura 4.28 o comportamento capacitivo acima mencionado.

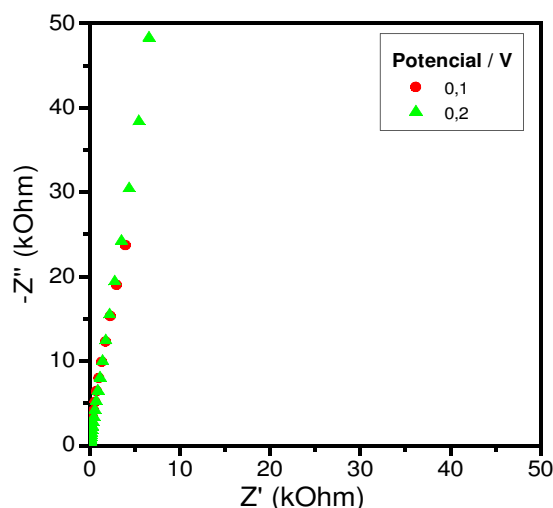


Figura 4.28: Gráfico de Nyquist com destaque para região de comportamento altamente capacitivo do sistema Ti/Pt_{25mC} em baixos potenciais.

A partir de 300mV, um desvio da linearidade para altas frequências começa a ser observado, o que pode ser indicativo da existência de reações faradaicas sobre a superfície. Em potenciais já acima de 0,4V há uma mudança bastante evidente nas respostas com o aparecimento de arcos. Tais arcos são caracterizados como semi-círculos, que se tornam cada vez menores conforme o aumento do potencial aplicado, embora não interceptem o eixo Z' (impedância real) em nenhuma condição aqui imposta. Para o potencial de 800mV observou-se o arco com menor curvatura(Figura 4.29).

A clara mudança de comportamento da impedância, de característica capacitiva para resistiva no sistema Ti/Pt_{25mC} aqui observado, pode ser ainda melhor visualizada e discutida através dos gráficos de Bode. Na região de baixas frequências, onde geralmente estão associados os processos de transferência de carga, nota-se claramente que os menores valores de impedância foram obtidos em sobrepotenciais maiores (Figura 4.30). Pode ser notado por exemplo o aumento na impedância em uma ordem de grandeza, se compararmos os valores obtidos para

0,8V e 0,3V.

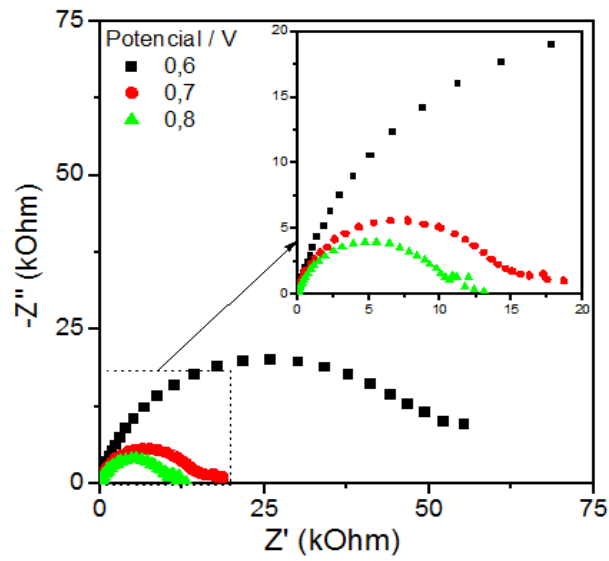


Figura 4.29: Gráfico de Nyquist para sistema Ti/Pt_{25mC} nos potenciais indicados.

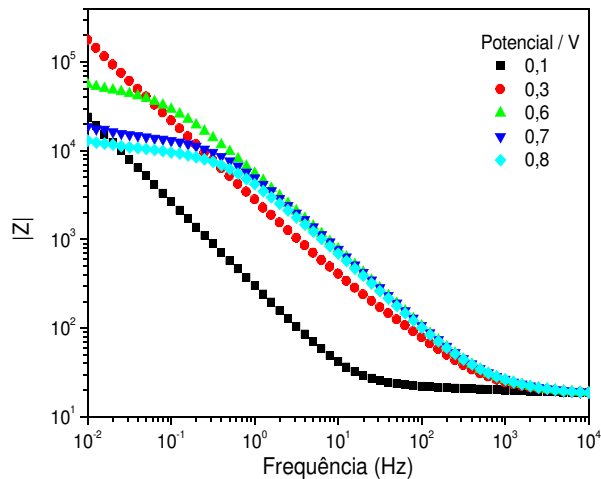


Figura 4.30: Gráfico de Bode para o sistema Ti/Pt_{25mC}. Módulo da impedância pela frequência.

Pode ser identificado o caráter capacitivo em baixos potenciais, onde em baixas frequências se observa um ângulo de fase próximo a 90° (Figura 4.31) para os sobrepotenciais 0,1V e 0,3V. A transição do comportamento capacitivo a resistivo pode ser distinguido pelo deslocamento no ângulo de fase (ϕ , teta). Com o aumento de potencial, esse valor se aproxima de zero, como também visto nos gráficos de Nyquist pela formação dos arcos.

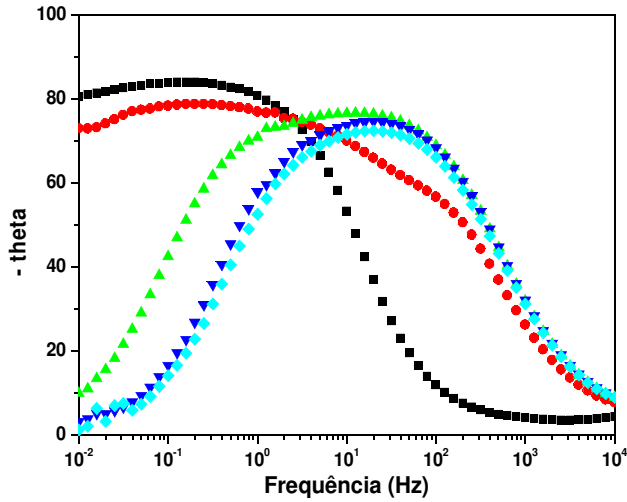


Figura 4.31: Gráfico de Bode para o sistema Ti/Pt_{25mC}. $-\phi$ pela frequência.

Para os potenciais acima de 0,9V houve uma grande dispersão dos dados, que comprometeu qualquer interpretação físico-química dos fenômenos associados. Vale lembrar que anterior a qualquer tratamento dos dados obtidos por *EIS*, foram realizados testes de validação baseados nas relações de Kramers-Kronig(K-K), que por sua vez estabelecem regras baseados nos princípios de causalidade, linearidade e estabilidade[45]. As regras de K-K estabelecem que a parte imaginária da dispersão é completamente determinada pela forma da parte real da dispersão em torno da faixa de frequência(ω) de $0 \leq \omega \leq \infty$. Similarmente, a parte real é determinada pela dispersão da parte imaginária de $\omega = 0$ a $\omega = \infty$, para além de um valor constante de R_∞ ou R_0 . Essas relações estão expressas para a parte real da impedância, Z' , por:

$$Z'(w) = R_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{xZ''(x) - wZ''(w)}{(x^2 - w^2)} dx \quad (34)$$

$R_\infty = Z'(\infty)$. Ou, com uma resistência dc, $R_0 = Z'(0)$, como um valor constante:

$$Z'(w) = R_0 + \frac{2w}{\pi} \int_0^\infty \frac{(w/x)Z''(x) - Z''(w)}{(x^2 - w^2)} dx \quad (35)$$

A parte imaginária, Z'' , é obtida pela total dispersão real através de:

$$Z''(w) = \frac{2w}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(w)}{(x^2 - w^2)} dx \quad (36)$$

Para uma série de dados corrompidos, a parte real medida e a parte real transformada, Equações 34 e 35, não irão se igualar. O mesmo ocorre para a dispersão imaginária medida e a transformada da parte real. Um *plot* dos resíduos do ajuste linear do conjunto de dados revela a concordância ou não com as relações de Kramers-Kronig. Nas análises de EIS, o aparecimento de dispersão de pontos em regiões de baixas frequências foi bastante comum, tendo sido descartados os pontos com dispersão de resíduos acima de 5%. Na Figura 4.32 está o gráfico típico utilizado para validação de dados, onde os pontos em azul e vermelho correspondem aos resíduos individuais das partes imaginária e real. Dispersões de 20% estão em evidência nas regiões de baixas frequências, enquanto que no resto da faixa de frequência, os resíduos podem ser desconsiderados.

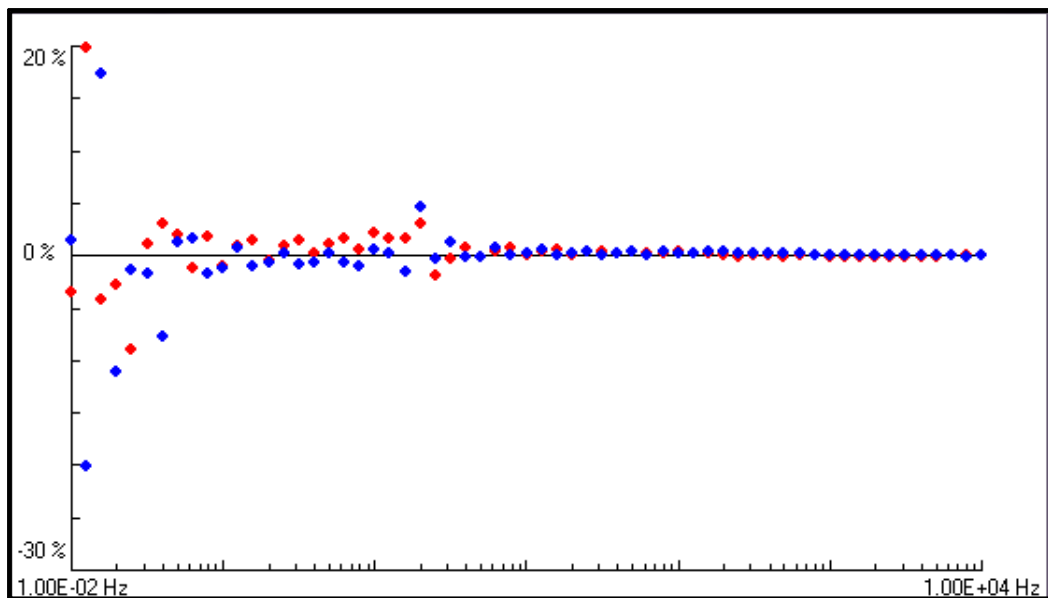


Figura 4.32: Gráfico típico para o teste K-K de validação dos dados obtidos por EIS.

Para o sistema de MM investigado por EIS, notáveis diferenças puderam ser verificadas corroborando para a hipótese de que a cinética de adsorção/oxidação do metanol seja diferente nesses sistemas, em relação a Ti/Pt. A observação do caráter resistivo da impedância também foi observada através da formação de semi-círculos em detrimento das respostas puramente capacitivas “em linha”, conforme o potencial foi aumentado.

A Figura 4.33 traz no gráfico de Nyquist, as respostas de impedância na faixa de valores de 0,05V a 0,5V, onde são observados a diminuição da curvatura do arco resistivo com o aumento de potencial. Para a região em torno do *onset* para a oxidação de metanol nesses sistemas, verifica-se uma diminuição ainda menor nas curvaturas dos arcos sendo que inclusive nota-se em a interceptação desse arco no eixo Z' , gerando valores de impedância positiva no segundo quadrante, como pode ser observado através da Figura 4.34 . Na literatura, o aparecimento de regiões de impedância positiva em formatos de caracóis (os chamados “*loops*”) já foram extensivamente reportados, estando geralmente associados a um componente indutivo criado por espécies adsorvidas na superfície eletródica, que podem induzir um campo perpendicular ao eletrodo[57,131–134]. Embora não esteja claro a formação deste *loop* característico no gráfico de Nyquist, a observação de um comportamento pseudo-indutivo é inegável.

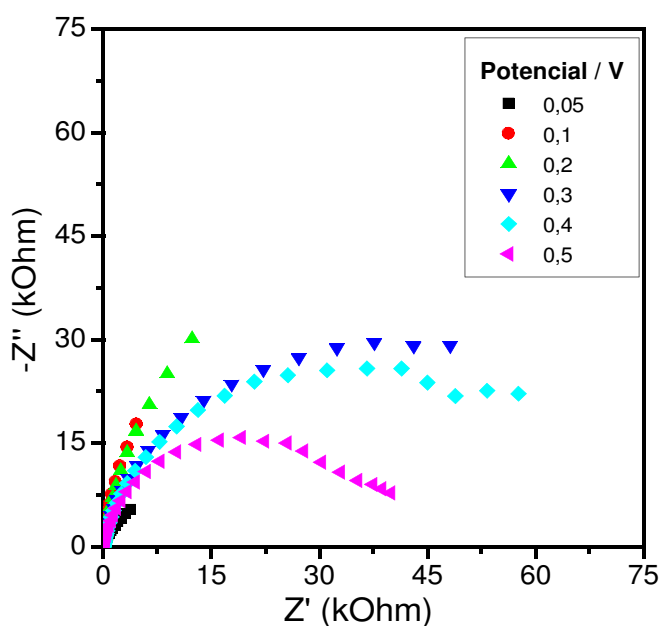


Figura 4.33: Gráfico de Nyquist para o sistema Ti/Pt_{25mC}/Ir_{6mC}/Pt a diferentes potenciais

Uma outra informação intrigante para os dados de EIS nas MMs, foi o aparecimento de uma mudança súbita na tendência que havia sendo observada com o aumento dos potenciais. Como mostra a Figura 4.34 em 0,9V o semi-círculo aumenta de curvatura drasticamente seguido pelo aparecimento de um arco de resistência negativa no quarto quadrante para o potencial de 1,0V. Embora não haja significado físico para essa resistência negativa, e que sua reprodutibilidade possa

ser questionada, tal comportamento já foi previamente constatado em outros trabalhos. Seland e colaboradores[133] discutiram o aparecimento de tal comportamento nas regiões de “resistência diferencial negativa” (HDRN), nos potenciais onde pode ocorrer processos oscilatórios. Acima de 1,0V o arco resistivo volta ao primeiro quadrante restabelecendo a tendência de diminuição de curvatura com o aumento de potencial. Essa anomalia de comportamento foi verificada justamente para região de potenciais bem próximos ao *onset* do processo oxidativo, onde aliás obtém-se as correntes máximas durante as voltametrias de oxidação, e também onde os óxidos de platina começam a se formar. Óxidos de platina são reconhecidos pela alta capacitância de dupla-camada, o que poderia explicar o alargamento súbito do arco resistivo em 0,9V.

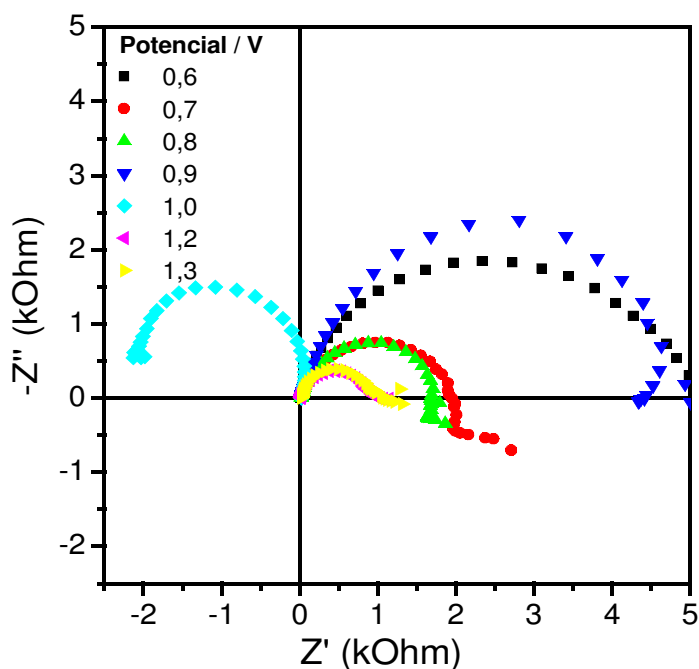


Figura 4.34: Gráfico de Nyquist para o sistema Ti/Pt25mC/Ir6mC/Pt na faixa de potenciais de 0,6V a 1,3V.

Nos gráficos de Bode verifica-se mais claramente na região de baixas frequências (associada às resistências a transferência de carga) que as impedâncias possuem valores decrescentes conforme o aumento de potencial, com exceção dos potenciais 0,9 e 1V (Figura 4.35) que revelaram o comportamento anômalo já citado. Tal comportamento é também verificado no gráfico do ângulo de fase pela

frequência(Figura 4.36).

Para frequências abaixo de 0,15Hz o ângulo de fase já começa a se aproximar mais do zero, e toma valores positivos caracterizando o comportamento pseudo-indutivo observado também nos gráficos de Nyquist. Nas regiões de alta frequência não se observa uma dependência dos dados com o potencial aplicado, sugerindo que esta região está relacionada com os processos de transferência de carga na superfície mais externa do eletrodo[132].

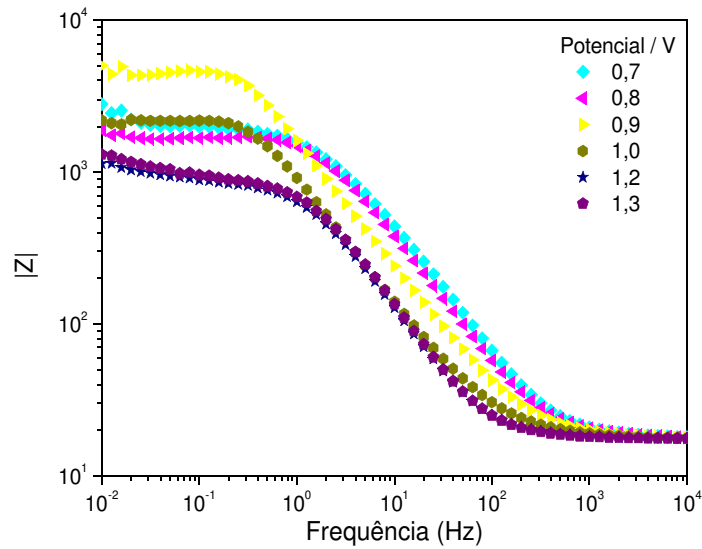


Figura 4.35: Gráfico de Bode para os sistema de MM estudado. Módulo da impedância pela frequência.

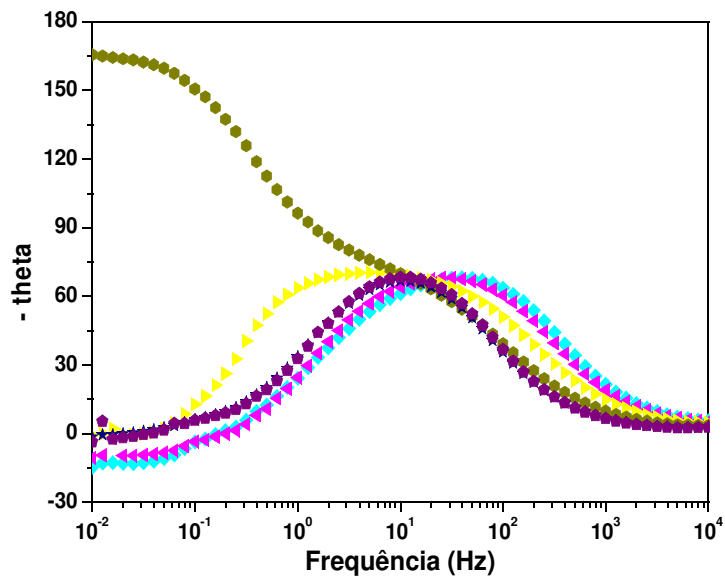


Figura 4.36: Gráfico de Bode para os sistema de MM estudado. $-\phi$ pela frequência.

Por meio de analogias a circuitos elétricos equivalentes, os dados puderam ser interpretados de maneira semi-quantitativa. Em potenciais menores que 0,4V, onde o recobrimento de $\text{CH}_3\text{OH}_{\text{ads}}$ é alto, os gráficos de Nyquist mostram apenas o começo da formação dos semi-círculos indicando que a impedância é melhor ajustada se usarmos a combinação em paralelo da resistência a transferência de carga (R_{ct}) e a capacitância da dupla-camada, em série com a resistência do eletrólito (R_s). Na Figura 4.37 podemos ver a comparação dos gráficos de Nyquist em 0,5V para os dois sistemas aqui testados. Na Figura 4.38a está ilustrado o circuito equivalente utilizado nesses casos.

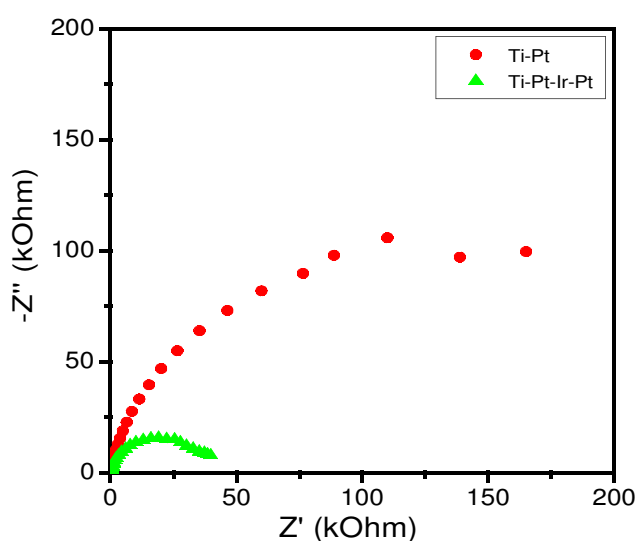


Figura 4.37: Gráficos de Nyquist para os dois sistemas testados. Potencial de 0,5V.

Em células eletroquímicas, todos os processos faradaicos ocorrem em paralelo ao carregamento da dupla-camada, portanto um capacitor deve ser conectado no ramo faradaico do circuito equivalente montado. No entanto possivelmente devido a dispersão da capacitância sobre toda a área superficial do eletrodo, os dados são muito melhores ajustados quando um capacitor de dupla-camada ideal (C_{dl}) é substituído por um elemento de fase constante (CPE_{dl}), Y_o , cuja impedância tem por definição[135,136]:

$$Z_{\text{CPE}} = Y_o (j\omega)^{-n} \quad (37)$$

Onde n pode ter valores entre 0 e 1. Quando n se aproxima de 1, CPE se aproxima de um capacitor ideal. A relação entre esses dois termos pode ser expresso por:

$$C_{dl} = Y_0 (Y_0 R_{ct})^{(1-n)/n} \quad (38)$$

Considerando a complexidade da reação do metanol, muito provavelmente há a formação de mais de uma espécie intermediária que se adsorve no eletrodo. Contudo o melhor ajuste encontrado para os dados aqui obtidos, foi utilizando um circuito equivalente que considera o CO apenas, como espécie intermediária. Para isso adicionou-se em série a R_{ct} um resistor (R_{ads}) em paralelo a um capacitor (C_{ads}) que representa a formação/remoção do adsorbato (Figura 4.38b). Para os dados onde o arco pseudo-indutivo aparece, foi necessário adicionar um indutor (L) em série nessa parte do circuito (Figura 4.38c). Tais modelos de circuitos equivalentes já foram propostos na literatura[137,138].

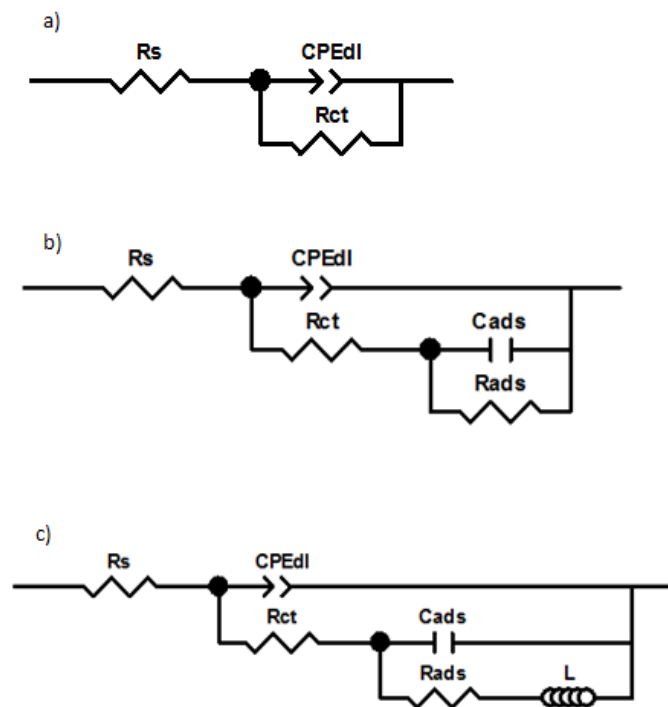


Figura 4.38: Circuitos Equivalentes usados para tratamento de dados de impedância obtidos.

É plausível pensar que apenas um intermediário de reação tenha uma estabilidade significativa para ser detectada pela EIS, o que no entanto não exclui a possibilidade de haver outros caminhos paralelos de reação ou a formação de

múltiplos produtos. Na Figura 4.39 a título de comparação, estão os gráficos de Nyquist para os dois sistemas em potenciais maiores que 0,6V.

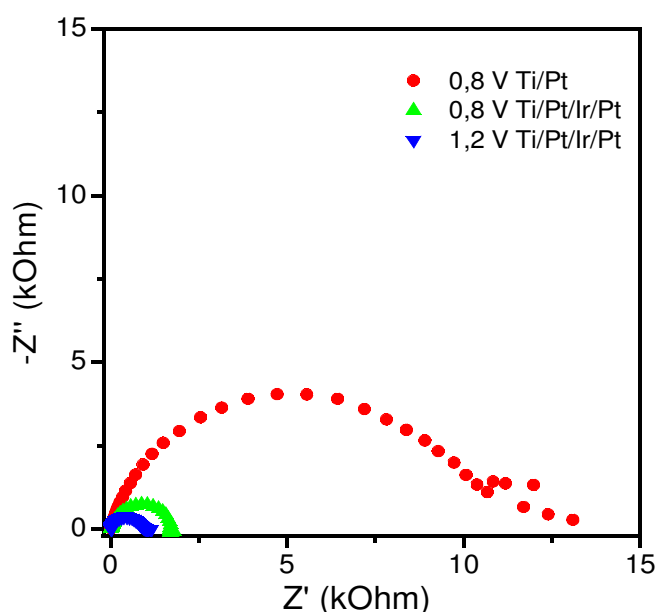


Figura 4.39: Comparação dos Gráficos de Nyquist para os diferentes sistemas testados na faixa de potenciais indicados.

A tabela 4.12 traz valores obtidos para os elementos do circuito em diferentes potenciais para os dois sistemas investigados por EIS.

Tabela 4.12: Valores dos elementos dos circuitos utilizados no ajuste de dados.

Sistema	E_{apl}	Elementos do Circuito						
		R_s (Ω)	CPE_{dl} (F)	n	R_{ct} (k Ω)	R_{ads} (k Ω)	L (H)	χ^2
Ti/Pt	0,05V	18,73	1,04E-03	0,868	13,05	-	-	0,0013
	0,5V	19,12	3,40E-05	0,883	242,70	-	-	0,0017
	0,8V	18,76	4,16E-05	0,855	10,32	1,010	-	0,0029
Ti/Pt/Ir/Pt	0,05V	18,29	1,24E-03	0,873	13,40	-	-	0,0080
	0,5V	17,97	4,88E-05	0,895	39,06	-	-	0,0013
	0,8V	18,15	5,79E-05	0,905	1,50	0,123	13,890	0,0022
	1,2V	17,93	1,62E-04	0,933	0,78	0,162	-	0,01

Através dos valores obtidos pelo ajuste dos dados de impedância observa-se que os valores obtidos para a resistência da solução não compensada (R_s) permanecem praticamente os mesmos para todos os potenciais, em ambos os sistemas, sendo que os mesmos vão de acordo com valores previamente relatados

na literatura[44]. Com relação aos valores obtidos para CPEdl, um bom acordo com os valores associados à capacitância da dupla-camada (que são da ordem de 10^{-3} F) em diversos trabalhos pode ser observado [132,136]. Os valores do qui-quadrado(χ^2) do desvio padrão são da ordem de 10^{-3} , indicando um bom ajuste entre os dados originais e o espectro calculado.

Com relação a resistência a transferência de carga (R_{ct}) é possível verificar valores cerca de sete vezes menores para as MMs em relação ao sistema de partida para os potenciais de 0,5V e 0,8V. Nota-se que individualmente, os sistemas mostram uma diminuição dessa resistência a transferência de carga com o aumento do potencial a partir de 0,1V, como já observado pela diminuição dos arcos resistivos nos gráficos de Nyquist.

Diante disso, é razoável inferir que a reação de oxidação do metanol ocorre com uma cinética favorecida quando realizada nas MMs em relação ao sistema Ti/Pt somente. E ainda, a hipótese de que haja um efeito promotor catalítico de natureza eletrônica fica fortalecida pelos dados de EIS obtidos.

CAPÍTULO V

5 Conclusões

Retomando às questões levantadas na seção “Objetivos”, temos que:

- *Qual seria o efeito do substrato sobre as propriedades observadas?*

Experimentalmente neste trabalho, foram apresentados os resultados utilizando estruturas do tipo Ti/Pt e Ti/Pt/Ir/Pt, ou seja, foram testadas as atividades catalíticas de filmes de Platina depositados sobre: substrato de Ti, e sobre um substrato de Ti modificado (Ti/Pt/Ir). Observou-se de modo geral que os filmes de Pt sobre Ti/Pt/Ir – os sistemas de MMs - revelaram melhores respostas catalíticas.

No caso dos filmes de Pt sobre Ti, houve a necessidade de um estudo sistemático do polimento do substrato de titânio e das condições de eletrodeposição potencioestática, devido a alta rugosidade do substrato. Foi possível confeccionar eletrodos de titânio platinizados cujas respostas voltamétricas indicaram uma alta similaridade de *fingerprint* com eletrodos de platina policristalina, sendo que tempos de deposição de pelo menos 1000s (Q_{dep} em torno de 24mC) foram necessários. Ainda, tendo em vista a grande problemática relacionada ao alto custo da platina, é importante ressaltar que pelos cálculos de massa depositada, foi possível alcançar um perfil típico de um eletrodo de Platina policristalina com menos de $7,5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de platina, uma vantagem do ponto de vista econômico.

As mesmas condições de eletrodeposição foram utilizadas para a deposição de filmes de Pt sobre o Ti/Pt/Ir, porém cargas bem menores foram necessárias para a geração das mesmas áreas eletroativas de Pt. As diferenças relacionadas à microestrutura dos filmes de Pt formados nos dois substratos não podem ser negligenciadas em termos de atividade catalítica. A geração de diferentes tensões nos diferentes materiais, certamente influencia na força de adsorção de adsorbatos, e portanto nas cinéticas das reações eletrocatalíticas. As evidências experimentais que indicam o favorecimento das reações de eletrooxidação de metanol e CO_{ads} nos sistemas de MMs em relação ao sistema Ti/Pt foram de maneira geral:

- Maiores densidades de corrente para a eletrooxidação do metanol, tanto nos ensaios de voltametria cíclica (1º ciclo) como também para os ensaios de

polarização constante, na faixa de tempo de até 1200s

- Maiores densidades de corrente para os ensaios de *stripping* de CO e deslocamentos significativos dos potenciais *onset* para valores menos positivos.
- Valores menores para a R_{ct} nos dados de EIS.

Tais dados corroboram com a hipótese levantada de que há, de fato, um efeito de natureza eletrônica atuando nos sistemas de MMs, sendo que uma explicação plausível esteja associada às diferentes tensões geradas em cada material, o que explica as diferentes energias de adsorção de adsorbatos.

- Como se comportariam as multicamadas se um número grande de bicamadas fosse depositado e qual seria o efeito da variação da espessura de cada camada sobre o comportamento da heteroestrutura?

Para uma melhor avaliação dos efeitos das inter camadas, utilizou-se um planejamento fatorial 2^2 com ponto central onde as variáveis foram as cargas utilizadas para as eletrodeposições das camadas de Pt interna e Ir intermediário.

O estudo utilizando como resposta a densidade de corrente para a eletroxidação do metanol apontou notáveis diferenças conforme variou-se a configuração dos sistemas catalíticos, sendo que as melhores respostas ocorreram nos sistemas com maiores espessuras de Irídio intermediário e menores espessuras de Platina interna, sendo que o maior valor de efeito calculado foi para a espessura da camada intermediária de irídio. Ainda dentro do conjunto de dados obtidos, o ensaio utilizando o sistema Ti/Pt_{25mC}/Ir_{6mC}/Pt destacou-se pela melhor atividade catalítica.

Logo, estatisticamente demonstrou-se que a resposta se inclina ao valor ótimo quanto maior a espessura de Irídio intermediário, o que pode sugerir que a microestrutura de filmes de platina formados sobre um maior número de camadas de irídio permita que a cinética da reação de eletroxidação do metanol seja favorecida.

CAPÍTULO VI

6 Referências Bibliográficas

- [1] J. Disano, Indicators of sustainable development: Guidelines and methodologies, 2001.
- [2] IBGE, Indicadores de Desenvolvimento sustentável - Brasil 2010, 2010.
- [3] T. Iwasita, Electrocatalysis of methanol oxidation, *Electrochimica Acta.* 47 (2002) 3663–3674.
- [4] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources.* 155 (2006) 95-110.
- [5] E. Antolini, J.R.C. Salgado, E.R. Gonzalez, The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals, *Applied Catalysis B: Environmental.* 63 (2006) 137-149.
- [6] S.H. Bonilla, C.F. Zinola, J. Rodríguez, V. Díaz, M. Ohanian, S. Martínez, et al., Catalytic effects of ruthenium and osmium spontaneous deposition on platinum surfaces toward methanol oxidation., *Journal of Colloid and Interface Science.* 288 (2005) 377-86.
- [7] M.M.P. Janssen, J. Moolhuysen, Binary systems of platinum and a second metal as oxidation catalysts for methanol fuel cells, *Electrochimica Acta.* 21 (1976) 869-878.
- [8] D. Lee, S. Hwang, I. Lee, A study on composite PtRu(1:1)-PtSn(3:1) anode catalyst for PEMFC, *Journal of Power Sources.* 145 (2005) 147-153.
- [9] V. Stamenkovic;, B. Blizanac, B. Grgur, Electrocatalysis of fuel cells reaction on Pt and Pt-bimetallic anode catalysts: A selective review, *Hemijska Industrija.* 5

(2002).

- [10] C. Rao, D. Trivedi, Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications, *Coordination Chemistry Reviews*. 249 (2005) 613-631.
- [11] L.G.S. Pereira, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell, *Electrochimica Acta*. 54 (2009) 1992-1998.
- [12] M. Watanabe, S. Motoo, Electrocatalysis by ad-atoms Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 60 (1975) 267-273.
- [13] B. Hammer, Y. Morikawa, J. Nørskov, CO Chemisorption at Metal Surfaces and Overlayers, *Physical Review Letters*. 76 (1996) 2141-2144.
- [14] P. Liu, Modeling the electro-oxidation of CO and H₂/CO on Pt, Ru, PtRu and Pt₃Sn, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 3731-3742.
- [15] J. Barroso, Á.R. Pierna, T.C. Blanco, J.J. del Val, Electro-oxidation of ethanol and bioethanol in direct alcohol fuel cells by microparticulated amorphous Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Cu_{0.4} and Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Cu_{0.2}Sn_{0.2} alloys, *Physica Status Solidi (a)*. 208 (2011) 2309-2312.
- [16] W.C. Choi, J.D. Kim, S.I. Woo, Quaternary Pt-based electrocatalyst for methanol oxidation by combinatorial electrochemistry, *Catalysis Today*. 74 (2002) 235-240.
- [17] J.C. M N Baibich, J M Broto, A Fert, F Nguyen Van Dau, F Petroff, P Etienne, G Creuzet, A Friederich, Giant Magnetoresistance of (001)Fe(001)Cr Magnetic Superlattices, *Physical Review Letters*. 61 (1988) 2472-2475.
- [18] R.G. Freitas, E.P. Antunes, E.C. Pereira, CO and methanol electrooxidation on Pt/Ir/Pt multilayers electrodes, *Electrochimica Acta*. 54 (2009) 1999-2003.

- [19] R.G. Freitas, L.F. Marchesi, R.T.S. Oliveira, F.I. Mattos-Costa, E.C. Pereira, L.O.S. Bulhões, et al., Methanol oxidation reaction on Ti/RuO₂(x)Pt(1-x) electrodes prepared by the polymeric precursor method, *Journal of Power Sources*. 171 (2007) 373-380.
- [20] R.G. Freitas, M.C. Santos, R.T.S. Oliveira, L.O.S. Bulhões, E.C. Pereira, Methanol and ethanol electrooxidation using Pt electrodes prepared by the polymeric precursor method, *Journal of Power Sources*. 158 (2006) 164-168.
- [21] R.G. Freitas, E.C. Batista, M.P. Castro, R.T.S. Oliveira, M.C. Santos, E.C. Pereira, Ethanol Electrooxidation on Bi Submonolayers Deposited on a Pt Electrode, *Electrocatalysis*. 2 (2011) 224-230.
- [22] S.G. Lemos, R.T.S. Oliveira, M.C. Santos, P.A.P. Nascente, L.O.S. Bulhões, E.C. Pereira, Electrocatalysis of methanol, ethanol and formic acid using a Ru/Pt metallic bilayer, *Journal of Power Sources*. 163 (2007) 695-701.
- [23] R.T.S. Oliveira, M.C. Santos, B.G. Marcussi, P.A.P. Nascente, L.O.S. Bulhões, E.C. Pereira, The use of a metallic bilayer for the oxidation of small organic molecules, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 575 (2005) 177-182.
- [24] R.T.S. Oliveira, M.C. Santos, B.G. Marcussi, S.T. Tanimoto, L.O.S. Bulhões, E.C. Pereira, Ethanol oxidation using a metallic bilayer Rh/Pt deposited over Pt as electrocatalyst, *Journal of Power Sources*. 157 (2006) 212-216.
- [25] R.G. Freitas, E.C. Pereira, P.A. Christensen, The selective oxidation of ethanol to CO₂ at Pt_{1-x}Ir_x/Pt metallic multilayer nanostructured electrodes, *Electrochemistry Communications*. 13 (2011) 1147-1150.
- [26] R.G. Freitas, E.C. Pereira, Giant multilayer electrocatalytic effect investigation on Pt/Bi/Pt nanostructured electrodes towards CO and methanol electrooxidation, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 7622-7627.
- [27] B.C. Beard, Characterization of a Titanium-Promoted Supported Platinum Electrocatalyst, *Journal of The Electrochemical Society*. 133 (1986) 1839.

- [28] H.B. Hassan, Electrodeposited Pt and Pt-Sn nanoparticles on Ti as anodes for direct methanol fuel cells, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 37 (2009) 346-354.
- [29] L. Avalle, E. Santos, ETR on TiO₂ films modified by Pt doping, *Electrochimica Acta*. 39 (1994) 1291-1295.
- [30] W. Schmickler, Redox reactions at titanium electrodes covered with doped passive films, *Thin Solid Films*. 75 (1981) 331-340.
- [31] E. Smotkin, A.J. Bard, A. Campion, M.A. Fox, T. Mallouk, S.E. Webber, et al., Bipolar TiO₂/Pt Semiconductor Photoelectrodes and Multielectrode Arrays for Unassisted Photolytic Water Splitting, *J. Phys. Chem.* (1986) 4604-4607.
- [32] L. Avalle, E. Santos, E. Leiva, V. Macagno, Characterization of TiO₂ films modified by platinum doping, *Thin Solid Films*. 219 (1992) 7–17.
- [33] G. Kokkinidis, A. Papoutsis, D. Stoychev, Electroless deposition of Pt on Ti — catalytic activity for the hydrogen evolution reaction, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 486 (2000) 48-55.
- [34] S. Mentus, Electrochemical response of a composite Pt/TiO layer formed potentiodynamically on titanium surfaces, *Electrochimica Acta*. 50 (2005) 3609-3615.
- [35] L.-B. Lai, D.-H. Chen, T.-C. Huang, Preparation and electrocatalytic activity of Pt/Ti nanostructured electrodes, *Journal of Materials Chemistry*. 11 (2001) 1491-1494.
- [36] K.-W. Park, S.-B. Han, J.-M. Lee, Photo(UV)-enhanced performance of Pt–TiO₂ nanostructure electrode for methanol oxidation, *Electrochemistry Communications*. 9 (2007) 1578-1581.
- [37] L.-B. Lai, D.-H. Chen, T.-C. Huang, Preparation and characterization of Ti-supported nanostructured Pt electrodes by electrophoretic deposition, *Materials Research Bulletin*. 36 (2001) 1049-1055.

- [38] M. Musiani, F. Furlanetto, R. Bertinello, Electrodeposited PbO₂+ RuO₂: a composite anode for oxygen evolution from sulphuric acid solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 465 (1999) 160–167.
- [39] P.N. Ross, J. Lipkowski, *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, 1998.
- [40] C. Koenigsmann, S.S. Wong, One-dimensional noble metal electrocatalysts: a promising structural paradigm for direct methanol fuel cells, *Energy & Environmental Science*. 4 (2011) 1161.
- [41] A. Arico, S. Srinivasan, V. Antonucci, DMFCs: from fundamental aspects to technology development, *Fuel Cells*. 1 (2001) 133–161.
- [42] X. Zhao, M. Yin, L. Ma, L. Liang, C. Liu, J. Liao, et al., Recent advances in catalysts for direct methanol fuel cells, *Energy & Environmental Science*. 4 (2011) 2736.
- [43] S. Narayan, High-Energy Portable Fuel Cell Power Sources, *Electrochemical Society Interface*. (2008).
- [44] C. Lamy, Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems, in: F.B. and E. Frackowiak (Ed.), *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*, 1st ed., CRC Press, 2010: pp. 377-409.
- [45] E. a. Batista, G.R.P. Malpass, a. J. Motheo, T. Iwasita, New mechanistic aspects of methanol oxidation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 571 (2004) 273-282.
- [46] S. Wasmus, A. Kuver, Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 461 (1999) 14–31.
- [47] T. VanderNoot, R. Parsons, The oxidation of small organic molecules: A survey of recent fuel cell related research, *Journal of Electroanalytical Chemistry And*. 257 (1988) 9-45.
- [48] Z. Jusys, R.J. Behm, Methanol Oxidation on a Carbon-Supported Pt Fuel Cell

Catalysts A Kinetic and Mechanistic Study by Differential Electrochemical Mass Spectrometry, *J. Phys. Chem. B.* (2001) 10874-10883.

- [49] A. Doudah, S. Szabo, Evaluation of the metal-support interactions:: Case of platinum-supported catalysts: effect of the support nature and the metallic dispersion, *Applied Catalysis A: General.* 225 (2002) 21-31.
- [50] P.S. Kauranen, E. Skou, J. Munk, Kinetics of methanol oxidation on carbon-supported Pt and Pt + Ru catalysts, *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 404 (1996) 1-13.
- [51] O.A. Khazova, A.A. Mikhailova, A.M. Skundin, E.K. Tuseeva, A. Havránek, K. Wippermann, Kinetics of Methanol Oxidation on Supported and Unsupported Pt/Ru Catalysts Bonded to PEM, *Fuel Cells.* 2 (2002) 99-108.
- [52] P.A.C.A. Hamnett, *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*, 1994.
- [53] D. Pletcher, V. Solis, The effect of experimental parameters on the rate and mechanism of oxidation of methanol at a platinum anode in aqueous acid, *Electrochimica Acta.* 27 (1982) 775-782.
- [54] R. Lampitt, L. Carrette, M. Hogarth, A. Russell, In situ and model EXAFS studies of electrocatalysts for methanol oxidation, *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 460 (1999) 80-87.
- [55] X. Xia, T. Iwasita, F. Ge, W. Vielstich, Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum, *Electrochimica Acta.* 41 (1996) 711–718.
- [56] F. Seland, R. Tunold, D. Harrington, Impedance study of methanol oxidation on platinum electrodes, *Electrochimica Acta.* 51 (2006) 3827-3840.
- [57] J.T. Muller, P.M. Urban, W.F. Holderich, Impedance studies on direct methanol fuel cell anodes, *Journal of Power Sources.* 84 (1999) 157–160.
- [58] K. Chandrasekaran, J.C. Wass, J.O. Bockris, The Potential Dependence of

- Intermediates in Methanol Oxidation Observed in the Steady State by FTIR Spectroscopy, *Journal of The Electrochemical Society*. 137 (1990) 518.
- [59] P. Liu, A. Logadottir, J.K. Nørskov, Modeling the electro-oxidation of CO and H₂/CO on Pt, Ru, PtRu and Pt₃Sn, *Electrochimica Acta*. 48 (2003) 3731–3742.
- [60] A. Aramata, Determination of Possible Reaction Mechanisms of Methanol Electro-oxidation in Aqueous Acidic Solutions, *Journal of The Electrochemical Society*. 136 (1989) 3288.
- [61] V.S. Bagotsky, *Fundamentals of electrochemistry*, 2006.
- [62] E. Antolini, E.R. Gonzalez, The electro-oxidation of carbon monoxide, hydrogen/carbon monoxide and methanol in acid medium on Pt-Sn catalysts for low-temperature fuel cells: A comparative review of the effect of Pt-Sn structural characteristics, *Electrochimica Acta*. 56 (2010) 1-14.
- [63] M. Go, H. Wendt, Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas, *Science*. 43 (1998).
- [64] A.C.C. Tseung, K.Y. Chen, Hydrogen spill-over effect on Pt/WO₃ anode catalysts, *Catalysis Today*. 38 (1997) 439-443.
- [65] A. Chen, P. Holt-Hindle, Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties, and applications., *Chemical Reviews*. 110 (2010) 3767-804.
- [66] M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B.B. Blizanac, T. Tomoyuki, P.N. Ross, et al., The effect of the particle size on the kinetics of CO electrooxidation on high surface area Pt catalysts., *Journal of the American Chemical Society*. 127 (2005) 6819-29.
- [67] K. Kinoshita, Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes, *Journal of The Electrochemical Society*. 137 (1990) 845.

- [68] M. Watanabe, H. Sei, P. Stonehart, The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 261 (1989) 375-387.
- [69] B.E. Hayden, D. Pletcher, J.-P. Suchsland, L.J. Williams, The influence of support and particle size on the platinum catalysed oxygen reduction reaction., *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP*. 11 (2009) 9141-8.
- [70] J. Solla-Gullón, F.J. Vidal-Iglesias, J.M. Feliu, Shape dependent electrocatalysis, *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)*. 107 (2011) 263.
- [71] X. Peng, K. Koczur, S. Nigro, A. Chen, Fabrication and electrochemical properties of novel nanoporous platinum network electrodes., *Chemical Communications (Cambridge, England)*. 1 (2004) 2872-3.
- [72] S. Guo, E. Wang, Noble metal nanomaterials: Controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors, *Nano Today*. 6 (2011) 240-264.
- [73] A. Guerrero-Martínez, S. Barbosa, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, Nanostars shine bright for you, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 16 (2011) 118-127.
- [74] S.W. Lee, S. Chen, J. Suntivich, K. Sasaki, R.R. Adzic, Y. Shao-Horn, Role of Surface Steps of Pt Nanoparticles on the Electrochemical Activity for Oxygen Reduction, *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 1 (2010) 1316-1320.
- [75] N. Lebedeva, M. Koper, E. Herrero, J. Feliu, R. Van Santen, Cooxidation on stepped Pt [n (111) \sim U (111)] electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 487 (2000) 37-44.
- [76] R.B. Moghaddam, P.G. Pickup, Support effects on the oxidation of methanol at platinum nanoparticles, *Electrochemistry Communications*. 13 (2011) 704-706.
- [77] Y.Q. Wang, Z.D. Wei, B. Gao, X.Q. Qi, L. Li, Q. Zhang, et al., The electrochemical oxidation of methanol on a Pt/TNTs/Ti electrode enhanced by illumination, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 1132-1135.

- [78] G. Fóti, C. Mousty, K. Novy, C. Comninellis, V. Reid, Pt/Ti electrode preparation methods: application to the electrooxidation of isopropanol, *Journal of Applied Electrochemistry*. 30 (2000) 147–151.
- [79] M. a. Abdel Rahim, H.B. Hassan, Titanium and platinum modified titanium electrodes as catalysts for methanol electro-oxidation, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 3362-3369.
- [80] M. Haruta, A. Ueda, S. Tsubota, R.M. Torres Sanchez, Low-temperature catalytic combustion of methanol and its decomposed derivatives over supported gold catalysts, *Catalysis Today*. 29 (1996) 443-447.
- [81] J.F. Gregg, I. Petej, E. Jouguelet, C. Dennis, Spin electronics — a review, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 121 (2002).
- [82] I. Bakonyi, L. Péter, Electrodeposited multilayer films with giant magnetoresistance (GMR): Progress and problems, *Progress in Materials Science*. 55 (2010) 107-245.
- [83] W. Blum, *The Structure and Properties of Alternately Deposited Metals*, Transactions of American Electrochemistry Society. (1921) 307.
- [84] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloy vol II*, Academic Press, New York, NY, 1963.
- [85] R.S. U. Cohen, F. B. Koch, A novel soft cyclic multilayered alloy (CMA) antifriction overcoat for thin film hard disks, *Journal of Electrochemical Society*. (1987).
- [86] R.G. Freitas, *Propriedades eletrocatalíticas de eletrodos nanoestruturados constituídos por multicamadas metálicas*, UFSCar, 2010.
- [87] L. a Kibler, A.M. El-Aziz, R. Hoyer, D.M. Kolb, Tuning reaction rates by lateral strain in a palladium monolayer., *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*. 44 (2005) 2080-4.

- [88] P. Peralta-Zamora, J. Morais, Why multivariate optimization?, *Engenharia Sanitaria e Ambiental*. 10 (2005) 106-110.
- [89] B. de B. Neto, I.S. Scarmino, R.E. Bruns, Planejamento e otimização de experimentos, UNICAMP, n.d.
- [90] J.L. Brasil, J.C.P. Vaghetti, B. Royer, A. Araci, S. Jr, N.M. Simon, et al., Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions of Cu(II) biosorption using Pecan nutshells as biosorbent., *Química Nova*. 30 (2007) 548-553.
- [91] J.F. McAleer, L.M. Peter, Photocurrent spectroscopy of anodic oxide films on titanium, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 70 (1980) 67–80.
- [92] C.S.Y. R. T. Webster, Industrial applications of titanium and zirconium: third conference : a symposium, in: ASTM International, 1984: p. 221.
- [93] S.V. Mentus, I. Boskovic, J.M. Pjescic, V. Grudic, Z. Bogdanov, Tailoring the morphology and electrocatalytic properties of electrochemically formed Ag/TiO₂ composite deposits on titanium surfaces, *Journal of the Serbian Chemical Society*. 72 (2007) 1403-1418.
- [94] H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces*: Part I. Resolution of component processes, *Chemistry and Interfacial*. 43 (1973) 9-36.
- [95] B. McNicol, R. Miles, R. Short, The influence of electrolyte purity on electrochemical measurements using platinum electrodes, *Electrochimica Acta*. 28 (1983) 1285–1290.
- [96] H. Kita, Y. Gao, T. Nakato, H. Hattori, Effect of hydrogen sulphate ion on the hydrogen ionization and methanol oxidation reactions on platinum single-crystal electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 373 (1994) 177–183.
- [97] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*. 48 (2003) 53–229.

- [98] A. Aladjem, Anodic oxidation of titanium and its alloys, *Journal of Materials Science*. 8 (1973) 688-704.
- [99] S. Trasatti, O. Petrii, Real surface area measurements in electrochemistry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 327 (1992) 353–376.
- [100] K. Punyawudho, D. a. Blom, J.W. Van Zee, J.R. Monnier, Comparison of different methods for determination of Pt surface site concentrations for supported Pt electrocatalysts, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 5349-5356.
- [101] G. Jerkiewicz, Electrochemical Hydrogen Adsorption and Absorption. Part 1: Under-potential Deposition of Hydrogen, *Electrocatalysis*. 1 (2010) 179-199.
- [102] V.P. dos Santos, G. Tremiliosi Filho, Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e P1(110), *Quim. Nova*. 24 (2001) 856–863.
- [103] B. Habibi, M. Pournaghiazar, H. Razmi, H. Abdolmohammadzadeh, Electrochemical preparation of a novel, effective and low cast catalytic surface for hydrogen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*. 33 (2008) 2668-2678.
- [104] R. Woods, Hydrogen adsorption on platinum, iridium and rhodium electrodes at reduced temperatures and the determination of real surface area, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 49 (1974) 217–226.
- [105] J. Mozota, B.E. Conway, Surface and bulk processes at oxidized iridium electrodes—I. Monolayer stage and transition to reversible multilayer oxide film behaviour, *Electrochimica Acta*. 28 (1983) 1–8.
- [106] H.M. Yasin, G. Denuault, D. Pletcher, Studies of the electrodeposition of platinum metal from a hexachloroplatinic acid bath, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 633 (2009) 327-332.

- [107] S. Le Vot, L. Roué, D. Bélanger, Electrodeposition of iridium onto glassy carbon and platinum electrodes, *Electrochimica Acta*. 59 (2012) 49-56.
- [108] N. Tian, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, L. Cui, B. Ren, Z.-Q. Tian, Electrochemical preparation of platinum nanothorn assemblies with high surface enhanced Raman scattering activity., *Chemical Communications (Cambridge, England)*. (2006) 4090-2.
- [109] S. Motoo, M. Shibata, M. Watanabe, Electrocatalysis by ad-atoms Part IV. Enhancement of CO oxidation on Pt(subs) and Pt-Au(Subs) Electrodes by Sn ad-atoms, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. (1980) 103-109.
- [110] H.A. Gasteiger, Temperature-Dependent Methanol Electro-Oxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys, *Journal of The Electrochemical Society*. 141 (1994) 1795.
- [111] J. Jiang, A. Kucernak, Electrooxidation of small organic molecules on mesoporous precious metal catalysts I: CO and methanol on platinum, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 533 (2002) 153-165.
- [112] W. Chrzanowski, A. Wieckowski, Surface Structure Effects in Platinum / Ruthenium Methanol Oxidation Electrocatalysis, *Langmuir*. 96 (1998) 1967-1970.
- [113] G. Tremiliosi-Filho, H. Kim, W. Chrzanowski, Reactivity and activation parameters in methanol oxidation on platinum single crystal electrodes decorated by ruthenium adlayers, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 467 (1999) 143-156.
- [114] J. Jiang, A. Kucernak, Nanostructured platinum as an electrocatalyst for the electrooxidation of formic acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 520 (2002) 64-70.
- [115] J. Jiang, A. Kucernak, Electrooxidation of small organic molecules on mesoporous precious metal catalysts, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 543 (2003) 187-199.

- [116] H.E. Hoster, O.B. Alves, M.T.M. Koper, Tuning adsorption via strain and vertical ligand effects., *Chemphyschem : a European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*. 11 (2010) 1518-24.
- [117] F.H.B. Lima, E.R. Gonzalez, Electrocatalysis of ethanol oxidation on Pt monolayers deposited on carbon-supported Ru and Rh nanoparticles, *Applied Catalysis B: Environmental*. 79 (2008) 341-346.
- [118] K. Mayrhofer, M. Arenz, B. Blizanac, V. Stamenkovic, P. Ross, N. Markovic, CO surface electrochemistry on Pt-nanoparticles: A selective review, *Electrochimica Acta*. 50 (2005) 5144-5154.
- [119] W. Vielstich, H. Yokokawa, H.A. Gasteiger, *Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, and applications. Advances in electrocatalysis, materials, diagnostics and durability, part 1, Volume 5*, John Wiley and Sons, 2009.
- [120] H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys, *J. Phys. Chem.* (1994) 617-625.
- [121] B. Beden, C. Lamy, N.R. de Tacconi, A.J. Arvia, The electrooxidation of CO: a test reaction in electrocatalysis☆, *Electrochimica Acta*. 35 (1990) 691-704.
- [122] F. Maillard, E. Savinova, CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: Further insights into the particle size effects, *Journal of Electroanalytical*. 599 (2007) 221-232.
- [123] a. Rincón, M.C. Pérez, C. Gutiérrez, Dependence of low-potential CO electrooxidation on the number of Pt monolayers on gold, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 3152-3156.
- [124] S.N. Raicheva, M.V. Christov, E.I. Sokolova, Effect of the temperature on the electrochemical behaviour of aliphatic alcohols, *Electrochimica Acta*. 26 (1981) 1669-1676.
- [125] J.L. Cohen, D.J. Volpe, H.D. Abruña, Electrochemical determination of

activation energies for methanol oxidation on polycrystalline platinum in acidic and alkaline electrolytes., *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*. 9 (2007) 49-77.

- [126] N. Wakabayashi, H. Uchida, M. Watanabe, Temperature-Dependence of Methanol Oxidation Rates at PtRu and Pt Electrodes, *Electrochemical and Solid-State Letters*. 5 (2002) E62.
- [127] T.H. Madden, E.M. Stuve, II. Mechanisms of Elevated Temperature Methanol Electro-oxidation and Poisoning on Pt/C-Nafion Catalyst Layers, *Journal of The Electrochemical Society*. 150 (2003) E571.
- [128] T. Vidakovic, M. Christov, K. Sundmacher, The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 5606-5613.
- [129] F. Maillard, G.-Q. Lu, A. Wieckowski, U. Stimming, Ru-decorated Pt surfaces as model fuel cell electrocatalysts for CO electrooxidation., *The Journal of Physical Chemistry. B*. 109 (2005) 16230-43.
- [130] D. Chu, S. Gilman, Methanol Electro-oxidation on Unsupported Pt-Ru Alloys at Different Temperatures, *Journal of The Electrochemical Society*. 143 (1996) 1685 - 1690.
- [131] Y. Liu, X. Qiu, W. Zhu, Impedance studies on mesocarbon microbeads supported Pt-Ru catalytic anode, *Journal of Power Sources*. 114 (2003) 10-14.
- [132] W. Sugimoto, K. Aoyama, T. Kawaguchi, Y. Murakami, Y. Takasu, Kinetics of CH₃OH oxidation on PtRu/C studied by impedance and CO stripping voltammetry, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 576 (2005) 215-221.
- [133] F. Seland, R. Tunold, D. Harrington, Impedance study of formic acid oxidation on platinum electrodes, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 6851-6864.
- [134] Z.-B. Wang, Y.-Y. Chu, A.-F. Shao, P.-J. Zuo, G.-P. Yin, Electrochemical impedance studies of electrooxidation of methanol and formic acid on Pt/C catalyst in acid medium, *Journal of Power Sources*. 190 (2009) 336-340.

- [135] G. Brug, A.V.D. Eeden, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 176 (1984) 275-295.
- [136] E. Bidoia, L. Bulhoes, R. Rocha-Filho, Pt/HClO₄ interface CPE: influence of surface roughness and electrolyte concentration, *Electrochimica Acta*. 39 (1994) 763–769.
- [137] H. Gao, J.-B. He, Y. Wang, N. Deng, Advantageous combination of solid carbon paste and a conducting polymer film as a support of platinum electrocatalyst for methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*. 205 (2012) 164-172.
- [138] D. Chakraborty, I. Chorkendorff, T. Johannessen, Electrochemical impedance spectroscopy study of methanol oxidation on nanoparticulate PtRu direct methanol fuel cell anodes: Kinetics and performance evaluation, *Journal of Power Sources*. 162 (2006) 1010-1022.