

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Estudo da atividade eletrocatalítica de multicamadas metálicas de Ir/Pt e Cu/Pt eletrodepositadas sobre Pt(policristalina) para eletrooxidação de moléculas orgânicas pequenas.

Ettore Paredes Antunes*

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

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira

*** Bolsista CAPES**

São Carlos - SP

2013

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

A636ea

Antunes, Ettore Paredes.

Estudo da atividade eletrocatalítica de multicamadas metálicas de Ir/Pt e Cu/Pt eletrodepositadas sobre Pt(policristalina) para eletrooxidação de moléculas orgânicas pequenas / Ettore Paredes Antunes. -- São Carlos : UFSCar, 2014.

69 f.

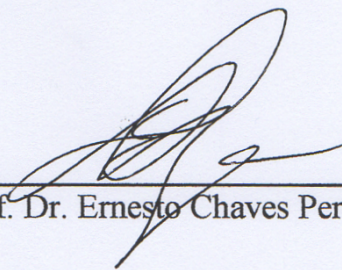
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Físico-química. 2. Eletrocatalise. 3. Eletrodos modificados. 4. Espectroscopia por transformada de Fourier.
I. Título.

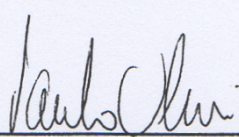
CDD: 541.3 (20^a)

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

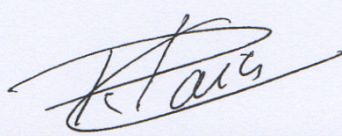
*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico do candidato **Ettore Paredes Antunes**, realizada em 26 de setembro de 2013:*



Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza



Prof. Dr. Paulo Olivi



Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria

Agradecimentos

Ao meu orientador o prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira pela sincera confiança no meu crescimento; por compartilhar comigo seus conhecimentos científicos e conselhos pessoais nestes anos de caminhada.

Ao Renato Garcia de Freitas Sobrinho pela paciência e esmero em incentivar e transmitir tantos conhecimentos em minha iniciação à Ciência e pela sua amizade, companheiro de produtivas conversas e muitas estórias.

Aos amigos Emerson da Costa Rios, Leandro Pocrifka, Adriano Rabelo, Alana Zulke, Roberto de Matos, Luiz Fernando Marchesi, Murilo Gromboni, Camila Ferreira e tantos outros pela grande parceria dentro e fora do laboratório, dividindo momentos especiais de amizade e trabalho.

Ao professor Sherlan Lemos e todo grupo LEQA da UFPB que me receberam com muita cordialidade e pelas inúmeras conversas enriquecedoras.

À minha mãe Angeles e minhas irmãs que muito me apoiaram no meu caminho trilhado em São Carlos.

Aos amigos do LIEC que sempre estiveram presentes cordialmente nos momentos de trabalho e confraternizações do laboratório.

Aos professores, amigos e companheiros da UFSCar que participam diariamente na minha formação e crescimento.

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - Níveis e variáveis estudadas no planejamento 2^3 para obtenção dos eletrodos $Pt_{pc}/Ir/Pt$ e $Pt_{pc}/(Pt_1Ir_1)/Pt$	20
TABELA 3.2 - Eletrodos nanoestruturados do planejamento 2^3 para o estudo dos eletrodos $Pt_{pc}/Ir/Pt$ e $Pt_{pc}/(Pt_1Ir_1)/Pt$	21
TABELA 3.3 - Níveis e variáveis estudadas no planejamento 2^2 para obtenção dos eletrodos $Pt_{pc}/Cu/Pt$	21
TABELA 3.4 - Eletrodos nanoestruturados do planejamento 2^2 para o estudo dos eletrodos $Pt_{pc}/Cu/Pt$	22
TABELA 4.1 – Propriedades Cristalográficas da platina e do irídio.....	31
TABELA 4.2 – Efeitos calculados, principal e interações de 2 e 3 efeitos, para o planejamento fatorial 2^3 e seus erros padrão.....	40
TABELA 4.3 – Correspondência entre o comprimento de onda das bandas observadas com a atribuição às espécies químicas.....	44
TABELA 5.1 - Propriedades Cristalográficas da platina e do cobre.....	47

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Esquema de uma célula a combustível de metanol direto.....	3
FIGURA 1.2 - Mecanismo de reação simplificado para a eletrooxidação de metanol.....	6
FIGURA 1.3 - Esquema de reação para etilenoglicol.....	8
FIGURA 1.4 - Modelo para síntese de uma monocamada de Pt sobre um “core-shell” de Co-Pd via “transmetalização-redox”.....	15
FIGURA 3.1 - Foto da célula eletroquímica.....	19
FIGURA 3.2 - Variação do potencial aplicado com o tempo em voltametria cíclica, mostrando o potencial inicial, E_i , o potencial final, E_f , os potenciais máximos, E_{max} e mínimo, E_{min} . A velocidade de varredura $ dE / dt = v$	23
FIGURA 3.3 - Diagrama que representa o funcionamento de um AFM.....	25
FIGURA 4.1 - Voltamograma cíclico da Pt_{pc} em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} . $v = 50$ mV s^{-1} . $T = 25^\circ C$. Q representa a carga da região em vermelho hachurada para o cálculo da área eletroativa do eletrodo.....	28
FIGURA 4.2 – Representação 3D das estruturas Cúbico de Face Centrada (FCC).....	31
FIGURA 4.3 – Representação das MM de (a) $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$ e (b) $Pt_{pc}/(Pt_1Ir_1)_x/Pt_y$	32
FIGURA 4.4 – Perfil voltamétrico para eletrodos de Pt_{pc} e Pt_{pc}/Ir em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} . $v = 50$ mV s^{-1} . $T = 23^\circ C$	33
FIGURA 4.5 – Perfil Voltamétrico para os eletrodos de Pt_{pc} e MM contendo Ir em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} . $v = 50$ mV s^{-1} . $T = 23^\circ C$	35
FIGURA 4.6 – Perfil voltamétrico para a eletrooxidação de EG 0,5 mol L^{-1} em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} sobre os eletrodos de MM para o planejamento fatorial 2^3 e sobre Pt_{pc} . $v = 50$ mV s^{-1} . $T = 23^\circ C$	37

FIGURA 4.7 – Representação em cubo das densidades de correntes de pico obtidas na eletrooxidação de EG para os eletrodos propostos no planejamento fatorial 2^3 , onde ML_{in} é a espessura da camada interna, ML_{Ex} é espessura da camada externa.....	39
FIGURA 4.8 – Gráficos de Arrhenius para eletrooxidação de EG $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre os eletrodos de Pt_{pc} , $\text{Pt}_{pc}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$ e $\text{Pt}_{pc}/(\text{Pt}_1\text{Ir}_1)_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$	42
FIGURA 4.9 – Espectros de Infravermelho <i>in situ</i> para a eletrooxidação de etileno glicol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre os eletrodos de a) Pt_{pc} e b) $\text{Pt}_{pc}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$. Resolução $4,0 \text{ cm}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$	43
FIGURA 4.10 – Intensidade integrada de bandas de CO_L e CO_2 sobre os eletrodos de Pt_{pc} e $\text{Pt}_{pc}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$ pela eletrooxidação de EG $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e acompanhados pela técnica de FTIR <i>in situ</i>	45
FIGURA 5.1 - Perfil Voltamétrico para os eletrodos de Pt_{pc} e $\text{Pt}_{pc}/\text{Cu}_{3,0}/\text{Pt}_{9,0}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$	48
FIGURA 5.2 – Perfis voltamétricos da Pt_{pc} e das MM $\text{Pt}_{pc}/\text{Cu}_{3,0}/\text{Pt}_{9,0}$ para teste de lixiviação por 300 ciclos mostrados de 25 em 25 em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$	50
FIGURA 5.3 – Cálculo da área eletroativa da Pt durante os 300 ciclos de teste de lixiviação para o eletrodo de $\text{Pt}_{pc}/\text{Cu}_{3,0}/\text{Pt}_{9,0}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$	51
FIGURA 5.4 – Imagens de AFM para a) Pt_{pc} , b) $\text{Pt}_{pc}/\text{Cu}_{3,0}/\text{Pt}_{9,0}$ antes do teste de lixiviação e c) $\text{Pt}_{pc}/\text{Cu}_{3,0}/\text{Pt}_{9,0}$ depois do teste de lixiviação.....	53
FIGURA 5.5 – Tamanho dos grãos observados por AFM para os eletrodos de $\text{Pt}_{pc}/\text{Cu}_{3,0}/\text{Pt}_{9,0}$ a) antes e b) depois do teste de lixiviação. Os traços preto, vermelho e azul referem-se aos grãos tomados para o cálculo.....	54

Figura 5.6 – <i>Stripping</i> de CO sobre as MM contendo Cu e Pt _{pc} . $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. $T = 23^{\circ}\text{C}$	56
FIGURA 5.7 - <i>Stripping</i> de CO sobre os eletrodos Pt _{pc} /Cu _{3,0} /Pt _{9,0} antes, depois do teste de lixiviação (lix) e Pt _{pc} . $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. $T = 23^{\circ}\text{C}$	57
FIGURA 5.8 – Mecanismo Bifuncional mostrado por Neurock <i>et al</i> onde evidencia: a) espécies CO adsorvidas sobre Pt e OH sobre Ru, b) estado de transição e c) produtos finais, CO ₂ e H.....	58
FIGURA 5.9 – Perfis voltametricos para a eletrooxidação de 0,5 mol L ⁻¹ MeOH sobre MM contendo Cu e Pt _{pc} em 0,1 mol L ⁻¹ HClO ₄ . $V = 50 \text{ mVs}^{-1}$. $T = 23^{\circ}\text{C}$	59

RESUMO

ESTUDO DA ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA DE MULTICAMADAS METÁLICAS DE Ir/Pt E Cu/Pt ELETRODEPOSITADAS SOBRE Pt(POLICRISTALINA) PARA ELETROOXIDAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS PEQUENAS. A necessidade de buscar fontes energéticas alternativas ao consumo de combustíveis fósseis tem impulsionado o desenvolvimento de novos dispositivos geradores de energia. Dentre estes, as células à combustível direto é um dispositivo que converte diretamente a energia química em elétrica a partir de álcoois de cadeias curtas. Entretanto, faz-se necessário desenvolver eletrodos com alto poder catalítico e muitos deles, compostos por Pt, têm sido propostos na literatura em diferentes composições metálicas binárias, terciárias e sistemas de Multicamadas Metálicas (MM). Nesta dissertação, foram confeccionados eletrodos de MM contendo depósitos de finas camadas alternadas de Ir/Pt, PtIr/Pt e Cu/Pt, todos sobre Pt policristalina, por cronoamperometria. Foi utilizada a técnica de Planejamento Fatorial para triagem das variáveis, que foram: espessura das camadas intermediárias e externas e a composição da camada intermediária. Para a eletrooxidação de etileno glicol, a estrutura que apresentou o maior efeito eletrocatalítico foi Pt/Ir_{3,0}/Pt_{3,0} (3,0 é a espessura de cada camada em monocamadas) com incrementos na densidade de corrente de pico de 175% e menor energia de ativação, 26,2kJ mol⁻¹. Também foi acompanhada a eletrooxidação por FTIR *in situ*, onde se observou um incremento de 255% na produção de espécies CO durante a eletrooxidação e a antecipação no processo de formação de CO₂ foi de 100 mV. As estruturas de Cu/Pt não formaram MM, que foi confirmado por imagens de AFM, mas se aglomeraram em grãos e o eletrodo de Pt/Cu_{1,5}/Pt_{9,0} apresentou incremento de 78% na densidade de corrente

de pico na eletrooxidação de metanol e também deslocamento de 200 mV para potenciais mais catódicos no início da eletrooxidação de CO. Apesar de não termos chegado a uma explicação definitiva, os resultados foram acrescentados à dissertação.

ABSTRACT

STUDY ON THE ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF METALLIC MULTILAYER Ir/Pt AND Cu/Pt ELECTRODEPOSITED ON Pt (POLYCRYSTALLINE) FOR ELECTROOXIDATION OF SMALL ORGANIC MOLECULES. The search for alternative energy sources instead of fossil fuel has driven the development of new energy generating devices. Among these, the Direct Alcohol Fuel Cells are a kind of device that directly convert chemical energy into electricity from short chain alcohols. However, it is necessary to develop electrodes with high catalytic activity. Several materials composed by Pt have been proposed in the literature in different metallic binary and tertiary compositions Metallic Multilayer (MM) systems. In this dissertation, were fabricated MM electrodes containing deposits of thin alternating layers of Ir/Pt, PtIr/Pt and Cu/Pt, all above Pt polycrystalline by chronoamperometry. We have used the technique of Factorial Design for screening the following variables: intermediate and external layers thickness and composition of the intermediate layers. For the electrooxidation of ethylene glycol, the structure that showed the highest electrocatalytic effect was Pt/Ir_{3.0}/Pt_{3.0} (3.0 is the thickness of each layer in monolayers) that shows an increase of peak current density of 175% and lower activation energy about 26.2 kJ mol⁻¹. Electrooxidation was monitored by FTIR *in situ* and was observed an increase of 255% on CO production of species during electrooxidation and anticipation in the process of formation of CO₂ by 100 mV. The proposed structures for Cu/Pt MM were not formed, which was confirmed by AFM images, but clustered in grain, and the electrode Pt/Cu_{1.5}/Pt_{9.0} grew by 78% in the peak current density in the electrooxidation methanol and also shift 200 mV to cathodic potentials in CO electrooxidation. Although these studies have not reached a definitive explanation, though the results were added to the dissertation.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

1 – Introdução.....	1
1.1 – Células à Combustível de Oxidação direta	2
1.2 – Eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas.....	5
1.2.1 – Eletrooxidação de metanol.....	5
1.2.2 – Eletrooxidação de etilenoglicol.....	7
1.2.3 – Eletrooxidação de monóxido de carbono.....	9
1.3 – Modificações em anodos contendo Pt para eletrooxidação de moléculas orgânicas pequenas.....	11
1.3.1 – Multicamadas Metálicas.....	12

CAPÍTULO II

2 – Objetivos.....	16
--------------------	----

CAPÍTULO III

3 – Materiais e Métodos.....	17
3.1 – Reagentes e soluções.....	17
3.2 – Eletrodos.....	17
3.2.1 – Eletrodos Auxiliares, Referência e Trabalho.....	17
3.2.2 – Eletrodos Pt _{pc} /Ir/Pt e Pt _{pc} /(Pt ₁ Ir ₁)/Pt.....	18
3.2.3 – Eletrodos Pt _{pc} /Cu/Pt.....	19
3.3 – Célula Eletroquímica.....	19
3.4 – Planejamento Fatorial para as multicamadas metálicas.....	20
3.5 – Determinação das áreas eletroativas	22
3.6 – Técnicas de caracterização.....	22
3.6.1 – Voltametria Cíclica.....	22
3.6.2 – Espectroscopia de infra-vermelho <i>in situ</i> com transformada de	

Fourier.....	24
3.6.3 – Microscopia de Força Atômica	24
3.7 – Eletrooxidações.....	25

CAPÍTULO IV

4 – Resultados e Discussões - Multicamadas Metálicas Pt _{pc} /Ir/Pt e Pt _{pc} / (Pt ₁ Ir ₁)/Pt.....	27
4.1 – Perfil da Pt _{pc}	27
4.2 – Deposição e caracterização das MM contendo Ir.....	30
4.3 – Eletrooxidações de etilenoglicol.....	36
4.4 – Estudo por FTIR <i>in situ</i>	43

CAPÍTULO V

5 – Resultados e Discussões - Multicamadas Metálicas Pt _{pc} /Cu/Pt	47
5.1 – Deposição e Caracterização das MM contendo Cu.....	47
5.1.1 – Estudo de Lixiviação.....	49
5.1.2 – Estudo por AFM.....	52
5.2 – Estudo das Eletrooxidações das pequenas moléculas orgânicas sobre as MM contendo Cu.....	55
5.2.1 – Eletrooxidações de monóxido de carbono.....	56
5.2.2 – Eletrooxidações de metanol.....	59

CAPÍTULO VI

6 – Conclusões.....	61
---------------------	----

CAPÍTULO VII

7 – Referências Bibliográficas.....	62
-------------------------------------	----

CAPÍTULO I

1 – Introdução

A questão do desenvolvimento tecnológico e econômico aliado à conservação do meio ambiente é um dos grandes paradigmas do século XXI. Ao mesmo tempo que aumenta a necessidade por energia, aumenta também a conscientização com os impactos ambientais decorrentes, como aquecimento global e efeito estufa, que preocupam alguns setores da sociedade, principalmente quanto ao uso de combustíveis fósseis ¹. É sabido que sua queima é um processo pouco eficiente e provoca a emissão anual de grandes quantidades de CO₂ para a atmosfera.

Preocupados com um desenvolvimento sustentável para o mundo foram realizados pela ONU (Organização das Nações Unidas) e dirigentes mundiais, assim como por ambientalistas e pela sociedade em geral, a ECO-92 (Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento), a Rio +10 e a Rio +20 ², onde entraram em pauta desde questões sociais, de alimentação mundial, saúde e até o incentivo às energias limpas para este novo século.

As inovações tecnológicas estão sempre aliadas ao desenvolvimento das Ciências e a Eletroquímica cumpre um papel fundamental neste desenvolvimento ³, por exemplo estudando diferentes processos para degradação de poluentes ^{4,5}, como as células fotovoltaicas ⁶. E devido a vigente dependência mundial por petróleo, cientistas do mundo todo trabalham para aperfeiçoar e baratear novas tecnologias como alternativa energética. Dentre estas, as Células a Combustível (FC, do inglês *Fuel Cell*) são uma das mais promissoras.

Esses sistemas são conversores de energia que produzem corrente contínua pela oxidação eletroquímica a frio de um combustível ⁷. Foi criada por sir Wiliam Grove no século XIX e utiliza hidrogênio gasoso como combustível.

Mesmo com o desenvolvimento e até aplicação desta célula ⁸, ainda possui desvantagens quanto à utilização deste gás, que é altamente inflamável, de difícil manuseio e custoso processo de obtenção. Como alternativa, passou-se a estudar uma nova classe de Células à Combustível que utilizam álcoois de cadeias curtas na forma líquida, como metanol e etanol, e são conhecidas como DAFC (*Direct Alcohol Fuel Cell*, do inglês), que realizam a oxidação eletroquímica direta do álcool, impulsionados por inúmeros estudos. Estes sistemas fazem a conversão direta porque não passam por um processo de reforma do álcool para obter-se gás hidrogênio.

A platina é o metal nobre mais utilizado como catalizador da reação, porém não é viável como único componente pois para que as DAFC tenham eficiência satisfatória espera-se que a oxidação do combustível seja completa e que ocorra a baixos sobrepotenciais. A Pt tem por característica a forte adsorção de moléculas intermediárias à reação, como o CO, e assim seriam necessários potenciais mais altos para a oxidação completa do álcool. Para sobrepujar essa dificuldade, as pesquisas caminham no sentido de melhor compreender o processo eletrooxidativo dos álcoois sobre as superfícies dos anodos e inserir modificações neles que modelem efeitos distintos aos observados para eletrodos “puros” de Pt, que estão associados à utilização de outros elementos químicos para a construção de novos materiais. É neste ramo de pesquisa que a presente dissertação versa.

1.1 Células à Combustível de Oxidação direta

A obtenção de energia a partir da combustão de um combustível é um processo com baixa eficiência para dispositivos termoelétricos. A transformação da energia química nesses sistemas se dá com a combinação entre o combustível e um oxidante. Diferentemente, nas DAFC o combustível é oxidado no anodo juntamente com a redução de outra espécie no catodo e os elétrons fluem do

anodo ao catodo por um fio condutor, que pode estar conectado à dispositivos eletrônicos que serão alimentados com esse fluxo de elétrons gerado (Força Eletromotriz). Para ocorrer a reação de óxido-redução é também necessário utilizar um condutor iônico (eletrólito). Assim temos a transformação direta de energia química do combustível em energia elétrica. A seguir na Figura 1.1 é apresentado um esquema de funcionamento de uma DAFC de metanol, chamada de DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*, do inglês)

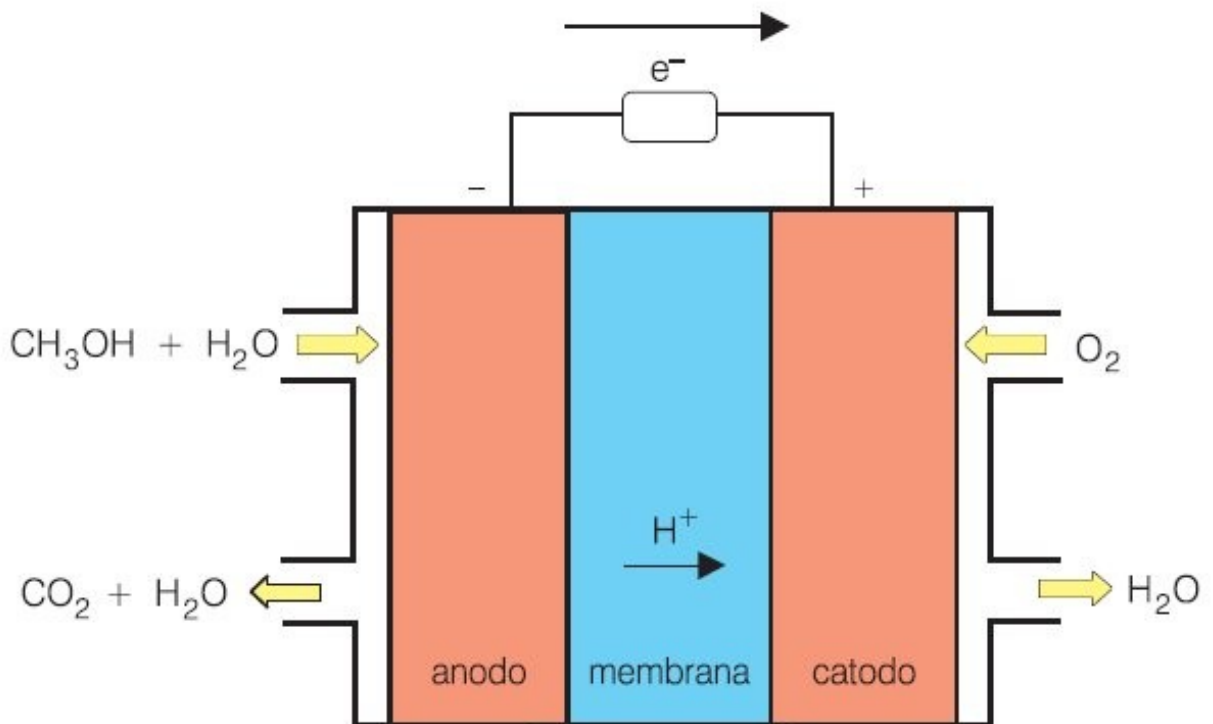
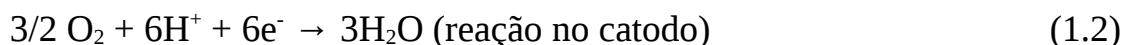
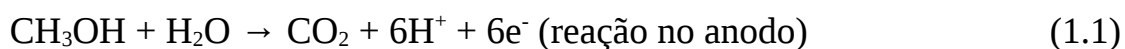


FIGURA 1.1 - Esquema de uma célula a combustível de metanol direto ⁷.

Ao lado esquerdo, no anodo, são introduzidos na célula, indicado com a seta amarela, uma solução contendo o combustível, no caso o metanol, e obtêm-se como produtos finais CO_2 e H_2O . Ao centro tem-se a membrana capaz de permear a passagem principalmente do H^+ que fará parte da reação de redução do O_2 , introduzido na célula no catodo, para H_2O . Assim, para este

exemplo de Célula, temos como equações químicas do processo:



Os elétrons que participam dessa reação são utilizados para gerar uma corrente elétrica útil capaz de fornecer energia suficiente para mover dispositivos elétricos ⁹, como por exemplo motores de carro e baterias de computadores entre uma infinidade de aparelhos elétricos presentes no nosso cotidiano, ou seja, a DMFC é uma tecnologia de geração de energia elétrica portátil ¹⁰.

O metanol, etanol e etileno glicol são algumas das moléculas orgânicas estudadas intensamente por pesquisadores para utilização como combustíveis, pois suas oxidações completas envolvem a transferência de seis, doze e dez elétrons, respectivamente, por molécula, e não apresentam problemas relacionados ao armazenamento e manuseio ¹¹, quando comparados ao gás H₂. O etanol e o etileno glicol se destacam por serem produzidos de fontes renováveis de cana-de-açúcar e de resíduos (subprodutos) do processo de fabricação de biodiesel ¹², respectivamente.

Podemos citar algumas outras estratégias estudadas para o aumento do desempenho destes sistemas, como os estudos das membranas ¹³, onde um dos problemas principais é a migração do H⁺ do compartimento anódico para o catódico. Também são estudadas as reações no catodo, onde ocorre a redução de oxigênio gasoso (ORR do inglês *oxygen reduction reaction*), onde a fabricação de eletrodos baratos e eficientes, além da compreensão do mecanismo da reação, são os principais enfoques ¹⁴, ¹⁵.

Entretanto, no presente trabalho, nos deteremos no estudo do anodo, onde as principais pesquisas buscam compreender os mecanismos de reação das moléculas orgânicas pequenas sobre eletrodos nanoestruturados e, a partir de modificações e proposições de novos eletrocatalisadores, otimizar a reação.

1.2 - Eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas

A seguir, serão mostrados estudos da literatura para os processos de eletrocatalise das três moléculas orgânicas pequenas utilizadas em reações de eletrooxidação para a presente dissertação, a saber: metanol, etilenoglicol e monóxido de carbono. A eletrooxidação destas moléculas é alvo de inúmeros estudos na literatura sob uma diversidade de catalisadores e são utilizadas diversas técnicas para identificação dos compostos intermediários e finais.

1.2.1 - Eletrooxidação de metanol

O mecanismo da reação de metanol sobre platina, tanto policristalina (Pt_{pc}) como em monocristais e ainda sobre compostos binários e terciários, tem sido extensamente estudados por grupos do mundo todo e são encontrados na literatura importantes *reviews* ^{16, 17, 18, 19}. É bem conhecido que a reação completa resulta em CO_2 e H_2O , porém ocorre por complexas vias paralelas e consecutivas, gerando diversos intermediários.

A reação global de eletrooxidação do metanol em meio ácido pode ser descrita como:



Na Figura 1.2, é mostrado um mecanismo simplificado para esta reação, onde podemos ver as principais etapas da reação.

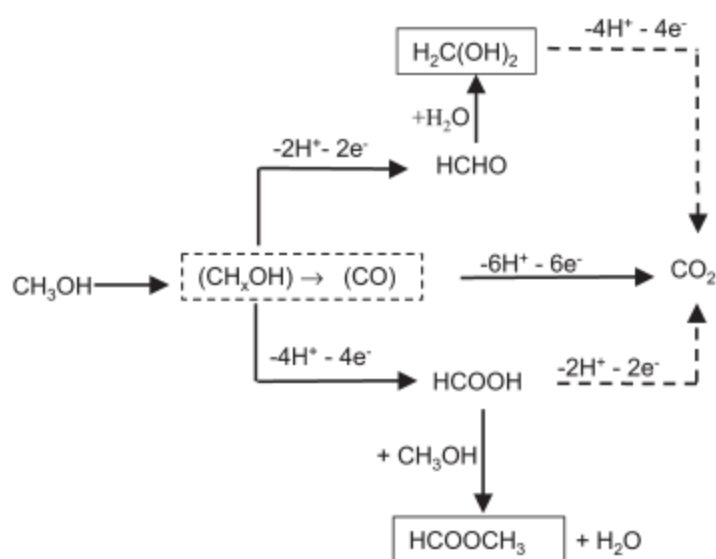


FIGURA 1.2 - Mecanismo de reação simplificado para a eletrooxidação de metanol²⁰.

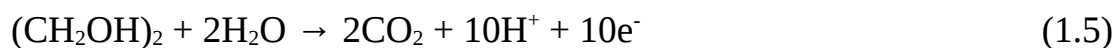
Assim, as principais etapas desse mecanismo, partindo de metanol e produzindo diretamente o CO_2 , são: desidrogenação do metanol, quimissorção do grupo CO, onde paralelamente ocorre a adsorção de OH proveniente do H_2O do eletrólito, a interação química entre o CO e o OH e, por fim, a liberação de CO_2 . As adsorções do metanol e do CO ocorrem preferencialmente sobre os sítios da Pt, ao passo que a adsorção de OH ocorre tanto nos sítios da Pt como de um outro metal, quando presente.

Com a utilização das técnicas de espectroscopia de infravermelho^{21, 22, 23},²⁴, ECTDMS (do inglês, *electrochemical thermal desorption mass spectroscopy*)^{25, 26, 27} e DEMS (do inglês, *differential electrochemical mass spectroscopy*)^{28, 29},³⁰, vários intermediários foram detectados durante a reação: espécies CO_{ads} , tanto em ponte como linearmente, espécies CHO_{ads} e COH_{ads} , assim como o intermediário metóxido ($\text{CH}_3\text{O}_{\text{ads}}$). O produto principal da reação é o CO_2 , entretanto pesquisadores encontraram quantidades de formaldeído (CH_2O), ácido fórmico (HCOOH) e metilformato ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$).

O metanol é o combustível que tem o mecanismo mais estudado na literatura, quando comparada ao etilenoglicol por exemplo, e apesar de ser o álcool mais simples, mostra grande complexidade no mecanismo. Entretanto, por ter seu comportamento bem descrito na literatura, é amplamente utilizada como molécula de teste para se aferir a atividade eletrocatalítica de um DAFCs³¹.

1.2.2 - Eletrooxidação de etilenoglicol

A eletrooxidação do etilenoglicol (EG) também sugere um mecanismo complexo onde ocorre a formação de uma quantidade ainda maior de espécies intermediárias e produtos contendo dois carbonos, como glicaldeído, ácido glicólico e ácido oxálico, entre outros^{11, 32, 33, 34}. A eletrooxidação completa à CO₂ pode ser descrita pela seguinte equação global:



O mecanismo detalhado para esta reação e a eficiência da reação são alvos de diversos estudos na literatura e já foram utilizadas diversas técnicas para as pesquisas, como DEMS^{35, 36}, FTIR *in situ*^{34, 11} e HPLC³⁷. A Figura 1.3 mostra um esquema com os principais intermediários e produtos da reação.

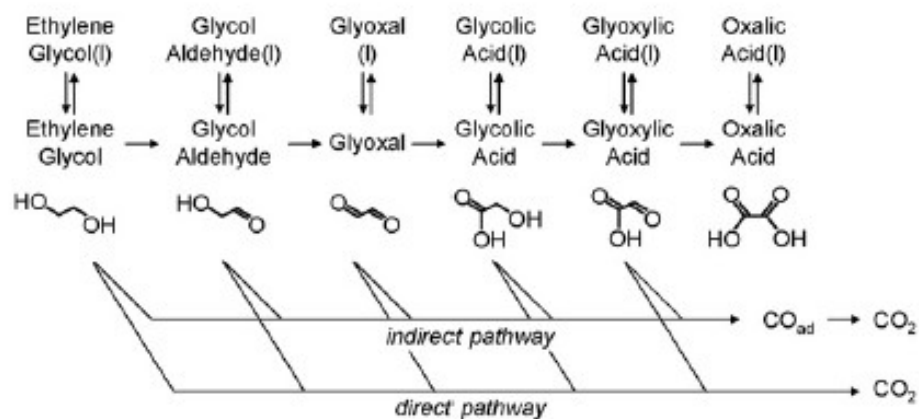


FIGURA 1.3 - Esquema de reação para etilenoglicol ³⁸.

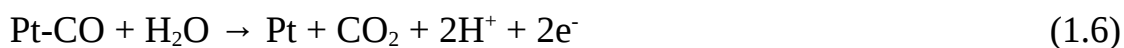
A dificuldade em romper todas as ligações do EG, como a forte ligação C-C, que podemos observar como predominante nos principais subprodutos mostrados na Figura 1.3, é um dos grandes obstáculos para sua utilização como combustível uma vez que diminui a densidade de energia disponível, que é de 5,2kWh/kg. Já o metanol apresenta densidades de energia superiores, da ordem de 6,1kWh/kg. Entretanto o etilenoglicol apresenta diversas vantagens como maior ponto de fusão, baixa toxicidade e ser obtido de fontes renováveis ³². Este último aspecto é ainda mais significativo quando pensamos nos desafios energéticos para este novo século.

Acompanhando a eletrooxidação de EG com a técnica de FTIR *in situ* ³², ³⁴, algumas bandas principais devem ser observadas para a caracterização dos compostos tanto intermediários como finais à reação, a saber: por volta de 2345cm^{-1} ocorre a banda característica de CO_2 , em 2050cm^{-1} ocorre a banda de $\text{CO}_{\text{linear}}$, ou seja, adsorvido linearmente, e em 1855cm^{-1} a banda de CO_B (coordenada em ponte), também são detectadas bandas em 1740 e 1245cm^{-1} atribuídas aos estiramentos do C=O do grupo carbonil e C-O do grupo carboxílico, respectivamente, que podem corresponder à presença das moléculas de ácido glicólico e/ou ácido oxálico.

1.2.3 - Eletrooxidação de monóxido de carbono

O estudo da oxidação de CO sobre o eletrocatalizador pode ter grande importância sobre dois aspectos: i) a capacidade do catalizador de remover, ou seja, oxidar este intermediário que adsorvê-se fortemente à Pt; e ii) compreender a estrutura da superfície do eletrodo.

Para eletrooxidar o CO em eletrocatalise utiliza-se, em geral, a técnica de *stripping* de CO, no qual a partir do borbulhamento de CO_{gás} no eletrólito da célula, adsorvê-se uma fina camada sobre o eletrodo que em seguida é oxidada à CO₂ diretamente. Esta reação pode ser equacionada por:

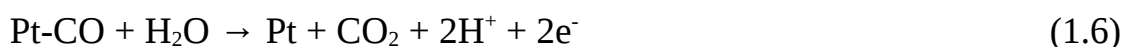


O estudo da reação do CO sobre a superfície de eletrodos de Pt, principalmente superfícies monocristalinas, tem um grande destaque na literatura. A molécula de CO pode se adsorver com diversas geometrias sobre o metal e o produto da reação, o CO₂ não se adsorve sobre o catalisador, assim é possível recuperar a superfície inicial do eletrodo rapidamente após a reação.

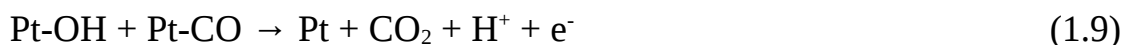
Entretanto, como dito anteriormente, o CO é o intermediário que “envenena” os eletrocatalisadores contendo Pt e é um dos grandes obstáculos para o aumento da performance das DAFCs. Assim a compreensão do mecanismo desta reação, como os processos envolvidos na dessorção do CO_{ads}, poderá possibilitar o desenvolvimento de novos catalisadores capazes de otimizar a oxidação desta espécie à CO₂.

Ao se realizar uma voltametria de oxidação do CO_{ads} por *stripping*, Clavilier *et al*³⁹ mostraram que a corrente voltamétrica obtida tem a influência de dois processos principais: dessorção oxidativa do CO_{ads} e a restauração da dupla camada, ou seja, a re-adsorção dos contra-íons do eletrólito nos sítios ativos da Pt. Assim, a reação descrita pela fórmula 1.6 pode ser reescrita com a

inclusão desta segunda etapa, onde A representa o ânion:



Um mecanismo de reação que melhor explica a electrooxidação de CO é o Langmuir-Hinshelwood, onde ocorre a adsorção de OH em sítios ativos da Pt, provenientes do eletrólito, e esta espécie irá reagir com o CO_{ads} para formar o CO_2 , como mostrado a seguir ⁴⁰:



A competição para a formação de Pt-OH e Pt-A influencia na cinética da reação, no qual dependendo do ânion ocorre o deslocamento do início da reação para potenciais mais positivos, como mostrado por Clavilier *et al* ^{41, 39} que, para Pt policristalina, observaram uma ordem crescente de potenciais de oxidação do íon perclorato, sulfato para o cloreto.

Utilizando a técnica de FTIR *in situ*, Weaver *et al* ⁴² e Iwasita *et al* ⁴³ mostraram que é possível detectar as diferentes geometrias de adsorção do CO sobre Pt(111) e Pt(110) pelas diferentes bandas observadas no espectro, que as três principais são: CO linear com bandas em 2060-2075 cm^{-1} , CO em ponte (bicoordenado) em 1830- 1850 cm^{-1} e CO tricoordenado em 1770-1790 cm^{-1} .

1.3 Modificações em anodos contendo Pt para eletrooxidação de moléculas orgânicas pequenas

Como dito anteriormente, a principal estratégia para aumentar a atividade eletrocatalítica dos eletrodos contendo Pt é a construção de novos materiais compostos com metais nobres, metais não-nobres, ametais e até mesmo polímeros.

Podemos encontrar na literatura trabalhos que relatam a diminuição do efeito do envenenamento por CO por estruturas binárias contendo Pt e Ru, Rh, Sn, Mo, W, Os ou Ni ^{17, 44, 45, 46, 14, 47} entre outros metais, a partir da eletrooxidações de pequenas moléculas orgânicas.

Existem muitos trabalhos que utilizam outros tipos de composição ou ligas de metais para oxidações. Podemos citar os trabalhos de Neurock *et al* ⁴⁸ que estudaram a oxidação de CO sobre Pt_{66,7%}Ru_{33,7%} e o mecanismo bifuncional que opera na eletrooxidação, no qual os sítios ativos de Ru, ou algum outro metal oxifílico, adsorvem preferencialmente OH da água do eletrólito e a Pt a molécula orgânica, e a reação ocorre entre estas espécies adsorvidas. Estes eletrodos com composição mista de PtRu estão entre os mais ativos e mais estudados ^{49 50 51} encontrados na literatura.

Outra composição de eletrodos indicados, até o momento, como excelentes catalisadores para Células à Combustível ³¹ são compostos por Pt e Sn, que podemos destacar os estudos de Koel *et al* ⁵² na eletrooxidação de metanol e etanol e Kokoh e colaboradores ^{53, 54} em diversas proporções e métodos de preparação de Pt-Sn na eletrooxidação de etanol.

Também foram estudadas diversas composições ternárias de metais, como PtSnIr ⁵⁵, Pt/Rh/SnO₂ ⁵⁶, PtRuMo ⁵⁷ e PtPdBi ³². A utilização de diversos metais na superfície de um eletrodo tem por objetivo modificar o comportamento deste frente à reação de eletrooxidação, quando comparado à Pt “pura”. É notável observar as grandes modificações nas catálises introduzidas pela adição de

metais.

Diversas explicações são atribuídas aos incrementos, ou algumas vezes decréscimo, na atividade eletrocatalítica mas as duas principais são o efeito do Mecanismo Bifuncional, como citado anteriormente e os Efeitos Eletrônicos ⁵⁸, ⁵⁹. O segundo efeito é entendido como: com a presença de um segundo metal, ou até mesmo um terceiro, estes modificam a energia de adsorção das espécies envolvidas na reação, como diminuição da quimissorção das espécies CO sobre a Pt, ou ainda, diminuindo o recobrimento de CO sobre o eletrodo, deixando mais sítios ativos de Pt expostos. Entretanto, ainda não há uma resposta inteiramente estabelecida a cerca dos efeitos observados para os novos materiais.

1.3.1 – Multicamadas Metálicas

As Multicamadas Metálicas (MM) são estruturas formadas por depósitos de camadas alternadas de filmes finos metálicos, de cerca de poucos nanômetros até poucos μm de espessura, e apresentam propriedades diferentes dos materiais metálicos puros. Estes sistemas são compostos pela deposição de um elemento diferente ao que está na camada abaixo e na camada acima. Como um “sanduíche”, onde o substrato e a camada mais externa são do mesmo metal, ao passo que a camada intermediária é formada por um metal diferente.

Os primeiros relatos de estruturas de MM datam 1921 com W. Blum pela deposição de camadas alternadas de Cu e Ni. Entretanto, adquiriram uma importância muito maior quando Fert ⁶⁰ e Grünberg ⁶¹ foram laureados com o Prêmio Nobel de Física de 2007 ⁶², onde estudaram o aumento na magnetoresistência em MM de Fe/Cr/Fe, onde a resistividade ferromagnética observada para as multicamadas teve um incremento de duas ordens de grandeza o que despertou o interesse em pesquisas e culminou no desenvolvimento da spintrônica ⁶³, que é a tecnologia utilizada na construção de discos rígidos,

popularmente chamados de “HD”, do inglês *hard disc*, com capacidades de armazenamento inúmeras vezes maiores e de tamanhos muito menores que os utilizados anteriormente à década de 90⁶⁴.

Antes mesmo do Prêmio Nobel, nosso grupo de pesquisa já havia utilizado MM em estudos para eletrocatalise de pequenas moléculas orgânicas, como Oliveira *et al*^{65 66 67} que propuseram estruturas compostas por multicamadas de Pt_{pc}/Ru/Pt e Pt_{pc}/Rh/Pt para utilizar em eletrocatalise de pequenas moléculas orgânicas, o que ao nosso conhecimento, foi o primeiro grupo de pesquisa a propor a utilização destas estruturas para este fim. Estes estudos apresentaram resultados expressivos de valores de corrente no primeiro pico anódico das varreduras e uma antecipação no início do processo de eletrooxidação para etanol, metanol e outras moléculas. No caso do eletrodo de Pt_{pc}/Rh/Pt houve um incremento de 380% no primeiro pico de oxidação e para Pt_{pc}/Ru/Pt 420% de incremento, ambos para ácido fórmico e comparados à Pt sem o depósito de MM. Os deslocamentos catódicos foram de 110 mV e 100 mV, respectivamente.

A partir destes primeiros trabalhos iniciou-se uma vasta pesquisa envolvendo diversas multicamadas e moléculas orgânicas eletrooxidadas sobre essas estruturas: Freitas *et al*⁶⁸ estudaram a eletrooxidação de metanol sobre eletrodos de Pt_{pc}/Ir/Pt com pequenas espessuras de depósitos e observou incrementos de 170%. Em outro trabalho⁶⁹, utilizando Pt_{pc}/Bi/Pt, observou um incremento de 315% na corrente para eletrooxidação de metanol. Uma forma de comprovar estes efeitos foi através da técnica de Impedância Eletroquímica, onde os autores observaram um decréscimo na resistência de transferência de carga, o que ocasionaria uma melhora na atividade eletrocatalítica. Um dos resultados mais importantes⁷⁰ foi a observação da quebra da ligação C-C do etanol pelas MM de Pt_{pc}/Ir₂₅₀/Pt₂₅₀, 250 é o valor da espessura das camadas em monocamadas, fato até então não observado na literatura.

Uma forma de explicar esses fenômenos se dá pelos estudos de Kolb et al

⁷¹, que relacionaram as diferentes propriedades observadas com tensões geradas pelo depósito das camadas, uma vez que são metais com diferentes parâmetros de rede, ocasionando mudanças nos valores dos centros de banda d (ϵd). Quando um metal é depositado sobre outro, pode sofrer dois tipos de tensões: i) extensivas, com o afastamento dos átomos e aumento do ϵd ; e ii) compressivas, com a proximidade dos átomos e diminuição do ϵd . Nas tensões extensivas, com o aumento de ϵd , aparecem mais estados anti-ligantes do orbitais d a cima do nível de Fermi, o que ocasiona aumento da força de ligação de algum adsorbato. Em contrapartida, nas tensões extensivas, diminui-se o ϵd , os estados anti-ligantes são deslocados a baixo do nível de Fermi e as ligações se tornam mais fracas. Para multicamadas com Pd exposto, observou que o valor da banda d variou de -0,8 V e +0,6 V quando depositadas sobre Re(001) e Au(111), respectivamente.

Poucos grupos trabalham no desenvolvimento de eletrocatalizadores com MM, onde podemos citar o trabalho de Park *et al* ⁷² que estudaram o aumento da atividade catalítica para oxidação de CO sobre Pt/Ru/Pt depositadas em “nano-bastões” de carbono e o trabalho de Avaca *et al* ⁷³ que observaram melhor atividade na oxidação de metanol em eletrodos $Pt_x/(Ru-Ir)_{1-x}/C$.

A utilização de Cu em MM para eletrocatalise não foi encontrada na literatura. Porém este metal menos nobre é amplamente utilizado na deposição de outros metais mais nobres a partir do processo chamado de “transmetalção-redox”, no qual deposita-se uma camada fina de cobre que é substituída, átomo a átomo, por outro metal. Um exemplo pode ser visto no trabalho de Adzic *et al* ⁷⁴ que confeccionaram um “core-shell” de Co revestido de Pd e uma fina camada de Pt sobre o Pd para a redução de oxigênio em células a combustível. A Figura 1.3 a seguir representa esse processo de fabricação da nanoestrutura.

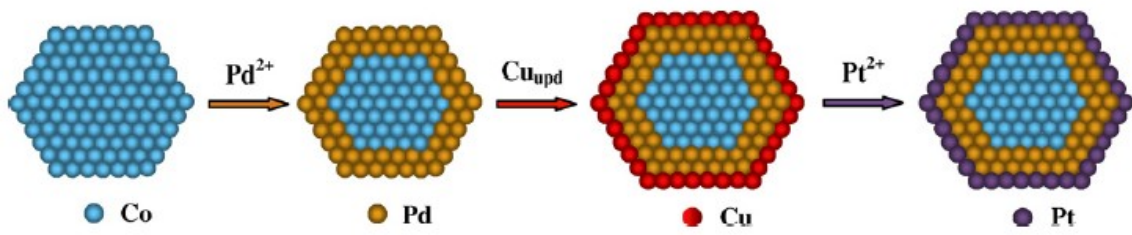


FIGURA 1.4 - Modelo para síntese de uma monocamada de Pt sobre um “core-shell” de Co-Pd via “transmetalção-redox” ⁷⁴.

CAPITULO II

2- Objetivos

Este trabalho tem como objetivos confeccionar multicamadas metálicas dos tipos $Pt_{pc}/Ir/Pt$, $Pt_{pc}/PtIr/Pt$ e $Pt_{pc}/Cu/Pt$ e o estudar do efeito das espessuras das camada depositada frente a reação de eletrooxidação de etilenoglicol, monóxido de carbono e metanol. Os principais focos do estudo são os métodos de preparação das camadas e sua caracterização superficial e a atividade eletrocatalítica dos eletrodos obtidos.

CAPITULO III

3 - Materiais e Métodos

3.1 – Reagentes e Soluções

Para o presente trabalho, no preparo das soluções foi utilizada água deionizada (Millipore-MiliQ). As soluções de eletrólito de suporte foram preparadas com ácido perclórico 70% Aldrich PA, perfazendo soluções de concentração 0,1 molar (mol L^{-1}).

Para a eletrodeposição do Ir, foi preparada uma solução contendo $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar) na concentração de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Para a eletrodeposição da Pt foi preparada uma solução de $\text{H}_2\text{PtCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (Aldrich); Para a eletrodeposição da liga Pt-Ir foi utilizada uma solução contendo $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{PtCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Para a eletrodeposição de Cu foi preparada uma solução de CuSO_4 $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (Alfa Aesar). Para os testes da atividade eletrocatalítica, foram utilizadas soluções de etilenoglicol (Aldrich) e metanol (Aldrich) ambas na concentração de 0,5 mol L^{-1} . Todas as soluções foram preparadas em HClO_4 0,1 mol L^{-1} .

As soluções para eletrodeposição utilizadas são diluídas a fim de se obter um controle fino na obtenção de camadas de ordem nanométricas.

3.2 – Eletrodos

3.2.1 – Eletrodos Auxiliares, de Referência e Trabalho

Os eletrodos utilizados em todos os experimentos propostos foram: duas placas de Pt de 2,0x1,0 cm como Contra Eletrodos; Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH) que era refeito a cada série de experimentos e um tarugo de

Pt cilíndrico (embutido em vidro) com cerca de $0,5 \text{ cm}^2$ de área geométrica exposta como Eletrodo de Trabalho.

O tarugo utilizado possui a estrutura policristalina da platina, contendo diversas orientações cristalográficas em sua superfície, como por exemplo (100), (111) entre muitas outras. Por tanto chamaremos esta Pt substrato para os depósitos das camadas de Pt_{pc} , lê-se “platina policristalina”.

A limpeza da Pt_{pc} consistiu em polir com pasta de diamante $0,1\mu\text{m}$ (Arotec) em uma Politriz (Apl4 da Arotec) por 15 minutos para retirada de óxidos e depósitos de experimentos anteriores, após o eletrodo era imerso numa solução sulfonítrica ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ 1:1) por 20 minutos. Em seguida lavava-se com água deionizada em abundância. Este procedimento corresponde à limpeza mecânica/química que em seguida realizava-se a limpeza eletroquímica, na qual o eletrodo era submetido a três séries de ciclagens de voltametria cíclica com potencial inicial de $0,05 \text{ V}$ e ponto de viragem $1,55 \text{ V}$ com 200 ciclos a velocidade de 1V/s em solução contendo o eletrólito de suporte.

3.2.2 – Eletrodos $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}/\text{Pt}$ e $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_1\text{Ir}_1)/\text{Pt}$

A deposição das camadas de Ir, PtIr e Pt foram feitas pela técnica de Cronoamperometria, na qual se aplicou um potencial constante de $0,05 \text{ V}$ por determinado tempo para a obtenção da espessura desejada, a saber: 40 segundos para menores espessuras e 180 s para as maiores. Foram utilizadas as soluções descritas na seção 3.1, sendo as que continham apenas um metal, utilizadas para a deposição das camadas compostas por um metal (Ir ou Pt). Já para as camadas de PtIr utilizou-se uma solução composta por esses dois metais em mesma quantidade. Admitimos que foi depositada uma camada mista na mesma proporção, a qual simbolizamos como Pt_1Ir_1 , onde os índices referem-se a essa proporção. Assim simbolizaremos como $(\text{Pt}_1\text{Ir}_1)_x$ essas camadas mistas numa espessura “x” em monocamadas.

3.2.3 – Eletrodos de Pt_{pc}/Cu/Pt

De maneira análoga, as camadas de Cu também foram depositadas a partir das soluções descritas anteriormente, porém utilizou-se um potencial constante de 0,2 V e variou-se os tempos em 20 s e 40 s para as camadas menos e mais espessas respectivamente. E as camadas de Pt foram depositadas conforme descrito anteriormente.

3.3 – Célula Eletroquímica

Utilizou-se uma célula eletroquímica de vidro Pirex com capacidade de 100 cm³, com 5 orifícios na parte superior, onde eram posicionados dois contra-eletrodos, o eletrodo de referência, o eletrodo de trabalho e uma haste de vidro para borbulhamento de gases, conforme mostrado na Figura 3.1 (na figura não está presente o eletrodo de trabalho, na posição central). Em todas os experimentos realizados utilizou-se um potenciostato Autolab PGSTAT 30 com o módulo de Scangen ativado.

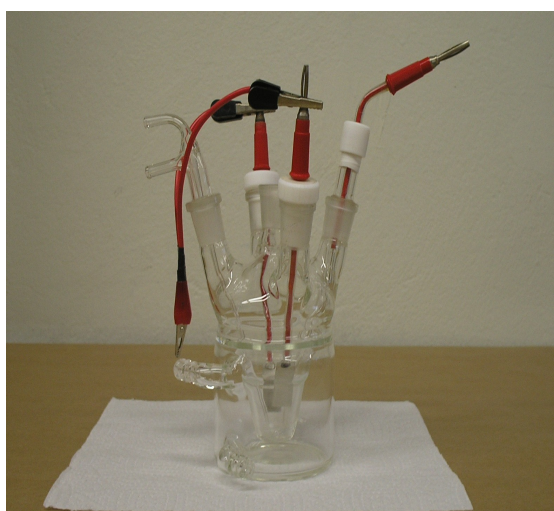


FIGURA 3.1: Foto da célula eletroquímica.

3.4 – Planejamento Fatorial para as multicamadas metálicas

Para o estudo das multicamadas de $Pt_{pc}/Ir/Pt$ e $Pt_{pc}/(Pt_1Ir_1)_x/Pt$ foi realizado um planejamento fatorial 2^3 , que foram estudadas as seguintes variáveis: espessura da multicamada intermediária, espessura da camada externa e composição da camada intermediária. Os níveis utilizados foram as espessuras dos depósitos e a composição do filme intermediário. A representação dos níveis e variáveis se encontra na Tabela 3.1.

TABELA 3.1: Níveis e variáveis estudadas no planejamento 2^3 para obtenção dos eletrodos $Pt_{pc}/Ir/Pt$ e $Pt_{pc}/(Pt_1Ir_1)/Pt$.

Variáveis	Níveis	
	(-)	(+)
Composição da camada intermediária	Ir	PtIr
Espessura das monocamadas intermediárias ($ML_{interna}$)	1,2	3,0
Espessura das monocamadas externas ($ML_{externa}$)	1,2	3,0

Assim, pela permutação entre os níveis e variáveis, foi planejada a confecção de 8 eletrodos, descritos na Tabela 3.2, em que todos foram testados como eletrocatalizadores na oxidação do etilenoglicol.

TABELA 3.2: Eletrodos nanoestruturados do planejamento 2^3 para o estudo dos eletrodos $Pt_{pc}/Ir/Pt$ e $Pt_{pc}/(Pt_1Ir_1)/Pt$.

Eletrodo	C_i	m_i	m_e
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Para o estudo dos eletrodos de $Pt_{pc}/Cu/Pt$ foi utilizado um planejamento 22 onde as variáveis foram espessura das monocamadas internas de Cu e espessura das monocamadas externas de Pt e os níveis foram uma espessura maior (+) e outra menor (-) para cada variável, representadas na tabela 3.3:

Tabela 3.3: Níveis e variáveis estudadas no planejamento 2^2 para obtenção dos eletrodos $Pt_{pc}/Cu/Pt$.

Variáveis	Níveis	
	(-)	(+)
Espessura das monocamadas intermediárias ($ML_{interna}$)	1,5	3,0
Espessura das monocamadas externas ($ML_{externa}$)	5,0	9,0

Analogamente ao planejamento descrito anteriormente, foram propostos 4 eletrodos, conforme descrito na Tabela 3.4. As variações observadas quanto as espessuras obtidas para o planejamento das MM de $Pt_{pc}/Ir/Pt$ e $Pt_{pc}/Cu/Pt$ deve-se ao fato das camadas de Cu depositarem com menos facilidade na Pt_{pc} que as camadas de Pt (externa) sobre as camada de Cu (intermediária).

TABELA 3.4: Eletrodos nanoestruturados do planejamento 2^2 para o estudo dos eletrodos Pt_{pc}/Cu/Pt.

Eletrodo	m _i	m _e
1	-	-
2	-	+
3	+	-
4	+	+

Os quatro eletrodos descritos no planejamento 2^2 foram utilizadas para a eletrooxidação de metanol e monóxido de carbono.

3.5 – Determinação das áreas eletroativas

A determinação das áreas eletroativas dos eletrodos foram calculadas a partir da integração da carga relacionada ao processo de dessorção de hidrogênio, de 0,05 V a 0,4 V, para os eletrodos com camada de Pt depositada ou na Pt_{pc}. Os cálculos de área foram feitos a partir da hipótese de que a cada 210 μC são necessários para eletrooxidar uma monocamada de CO adsorvido sobre a superfície do eletrodo e que remete à 1cm^2 de área eletroativa.

Mais a diante na seção de Resultados e Discussões veremos que este método não foi utilizado para as MM de Pt_{pc}/Cu/Pt e na ocasião será explicado o motivo e as formas alternativas utilizadas para o cálculo.

3.6 – Técnicas de caracterização

3.6.1 – Voltametria cíclica

De todos os métodos disponíveis para estudar os processos de eletrodo, os métodos de varredura de potencial são provavelmente os mais utilizados. Estes

métodos consistem na aplicação de um potencial ao eletrodo de trabalho que varia continuamente com o tempo, o que conduz a ocorrência de reações de oxidação ou de redução de espécies na solução (reações faradáicas) e a uma corrente capacitiva devido ao carregamento da dupla camada elétrica. Aplicar no eletrodo de trabalho uma variação linear cíclica do potencial resulta numa curva de corrente em função do potencial a qual é denominada voltametria cíclica. A Figura 3.2 apresenta uma representação esquemática da curva potencial versus tempo para a voltametria cíclica.

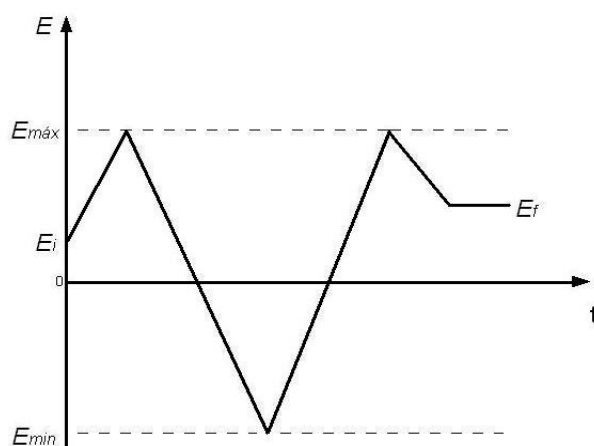


FIGURA 3.2: Variação do potencial aplicado com o tempo em voltametria cíclica, mostrando o potencial inicial, E_i , o potencial final, E_f , os potenciais máximos, E_{max} e mínimo, E_{min} . A velocidade de varredura $|dE / dt| = v$.

As condições da voltametria cíclica utilizadas na eletrooxidação das espécies orgânicas foram: o potencial variou-se de 0,05 V a 1,55 V e a velocidade de varredura foi 50 mVs^{-1} . Esta janela de potencial escolhida é a mesma utilizada nas voltametrias de caracterização, que corresponde aos potenciais onde podemos observar os processos mais importantes que ocorrem na superfície da platina, que será melhor explorado na seção 4.1 de Resultados e Discussões. A velocidade de varredura escolhida é a mais utilizada em trabalhos

da literatura e é tanto suficientemente lenta para observar os principais processos superficiais como suficientemente rápida para realizar os inúmeros experimentos em tempo hábil.

3.6.2 – Espectroscopia de Infravermelho *in situ* com transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica que detecta as vibrações específicas das ligações químicas das moléculas e é largamente empregada na identificação de mecanismos de reações. Esta técnica acoplada a um sistema eletroquímico fornece importantes informações a respeito tanto do mecanismo das oxidações e reduções de moléculas como da forma como as espécies estão adsorvidas nos eletrodos.

As medidas de FTIR *in situ* foram realizadas pelo Dr. Renato Garcia de Freitas Sobrinho na Newcastle University sob a supervisão do prof. Dr. Paul Andrew Christensen. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Nicolet modelo Varian7000, com detector MCT (telureto de cádmio e mercúrio), acoplado a um potenciostato Autolab PGSTAT 30.

Foi utilizada uma janela prismática CaF_2 com incidência de luz a 60° . Os espectros foram obtidos pela média de 256 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . Os interferogramas foram obtidos aplicando-se de 0,05 V à 1,55 V em intervalos de 0,1 V. Essa janela de potenciais escolhida é a mesma das varreduras cíclicas.

Utilizando esta técnica, foram obtidos resultados para a oxidação de etilenoglicol sobre os eletrodos Pt_{pc} e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$, onde o índice “3,0” refere-se à espessura destas camadas.

3.6.3 – Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica (AFM do inglês *Atomic Force*

Microscopy) é uma técnica que gera imagens da superfície da amostra a partir do deslocamento de uma sonda chamada *cantilever*, devido as forças de interação que sua ponta, o *tip*, sofre. A partir das imagens é possível calcular o tamanho dos grãos e a rugosidade média quadrática (RMS) da superfície do metal analisado. As medidas foram realizadas pelo Dr. Roberto de Matos no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da UFSCar sob a orientação do prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira.

A seguir é mostrado (Figura 3.3) um esquema de funcionamento AFM e os componentes descritos anteriormente.

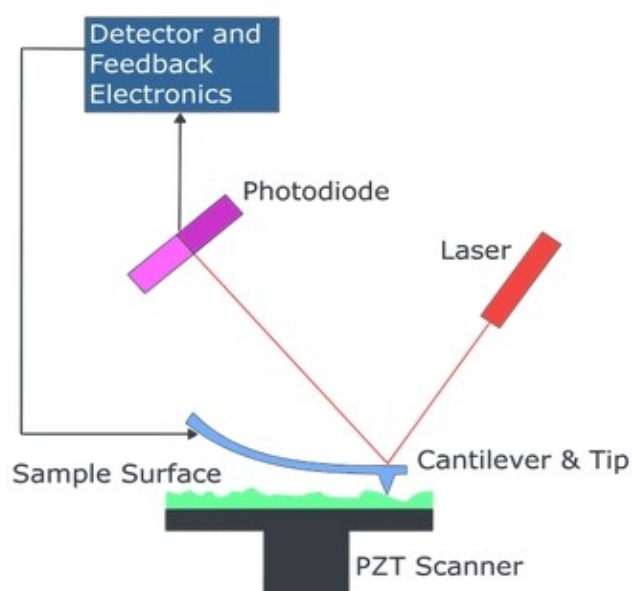


FIGURA 3.3: Diagrama que representa o funcionamento de um AFM ⁷⁵

Foram utilizadas medidas de AFM para caracterização dos depósitos nos eletrodos de Pt_p/Cu/Pt.

3.7 – Eletrooxidações

Para a eletrooxidação de etilenoglicol e metanol, utilizou-se as soluções contendo estes álcoois em concentração de 0,5 mol L⁻¹ e aplicou-se uma

varredura cíclica com potencial inicial de 0,05 V e ponto de inversão 1,55 V, com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Antes de todas as medidas, o eletrólito era purgado por 30 minutos com N₂ gasoso e todas as medidas foram realizadas à temperatura de 23°C, exceto à série realizada com etilenoglicol para o cálculo das energias de ativações, que foram realizadas à 15°, 25°, 35° e 45°C controladas por um termostato. Todas as eletrooxidações foram realizadas em triplicatas afim de se calcular o erro padrão e o desvio médio.

Para a eletrooxidação de CO utilizou-se o método de *stripping* de CO, onde se borbulhou na célula por 600 s CO gasoso e após era aplicado um potencial de 0,05 V por 600 s, sendo que após os 300 primeiros segundos era introduzido um fluxo brando de N₂ que aos 50 s finais era desligado. Após este tempo iniciava-se a varredura.

CAPITULO IV

4 - Resultados e Discussões- Multicamadas Metálicas de Pt_{pc}/Ir/Pt e Pt_{pc}/Pt₁Ir₁/Pt

4.1 - Perfil da Pt_{pc}

O presente estudo foi realizado depositando-se diferentes camadas sobre a Pt_{pc}. Assim faz-se importante uma breve discussão acerca do comportamento eletroquímico deste metal uma vez que os processos superficiais nortearam a compreensão dos resultados obtidos para as diferentes MM.

O perfil voltamétrico da Pt_{pc} é amplamente estudado e conhecido na literatura ^{76, 77, 78, 79}. Na realização deste trabalho foi utilizada como janela voltamétrica os potenciais compreendidos entre 0,05 V a 1,55 V, versus eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). A Figura 4.1 mostra o perfil da Pt_{pc} entre os potenciais mencionados em eletrólito de suporte de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹.

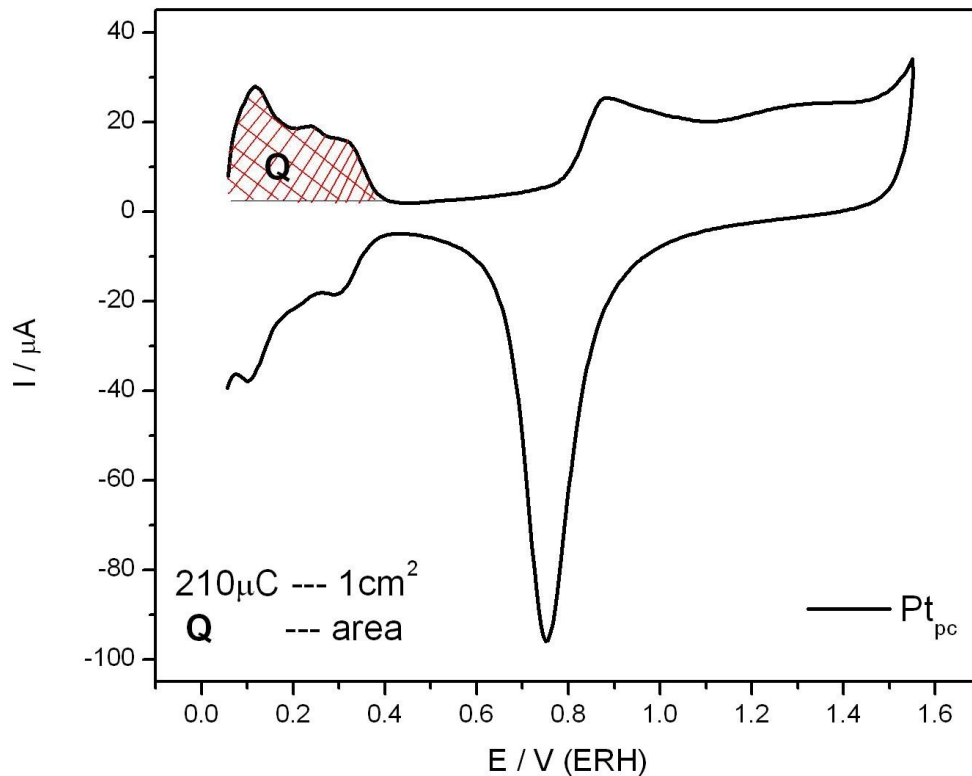
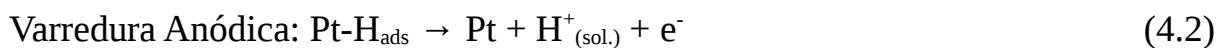
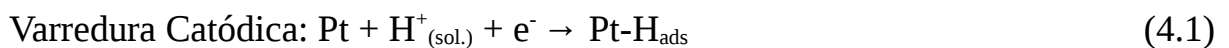


FIGURA 4.1 – Voltamograma cíclico da Pt_{pc} em $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$. **Q** representa a carga da região em vermelho hachurada para o cálculo da área eletroativa do eletrodo.

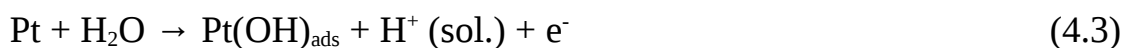
Na região do voltamograma entre os potenciais de 0,05 e 0,4 V (vs. ERH) ocorrem os processos de adsorção de hidrogênio atômico (H_{ads}) formado pela redução dos íons H^+ presentes na solução (varredura catódica) e de oxidação do hidrogênio adsorvido (varredura anódica) ⁸⁰:



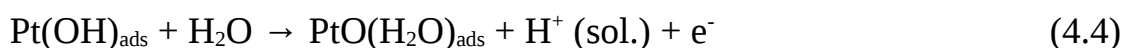
Este processo é reversível, uma vez que as cargas envolvidas em ambos os processos são iguais.

Na região de 0,4 a 0,8 V, na varredura anódica, o eletrodo apresenta apenas uma corrente capacitiva constante correspondente à reestruturação de íons na dupla camada elétrica.

Uma terceira região de interesse no voltamograma da platina ocorre entre potenciais de 0,8 e 1,55 V e corresponde aos processos 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 0,8 V corresponde a primeira etapa de oxidação da platina, ou seja, a adsorção da espécie OH:



Em seguida, durante a varredura anódica, ocorre, entre 1,1 a 1,4V, a formação da espécie $\text{PtO}(\text{H}_2\text{O})$ na superfície do eletrodo, a partir da perda de mais um elétron pela platina



Na varredura catódica, entre 1,0 e 0,5 V ocorre a redução das espécies oxigenadas formadas. Diferente do processo de adsorção de hidrogênio, este processo não é reversível, enquadrando-se no que se denomina processo quase reversível, uma vez que são observados deslocamentos de potenciais 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 abrupto na corrente anódica, proveniente da formação de O_2 sobre o eletrodo, a partir da oxidação da H_2O presente no eletrólito:



No outro extremo da janela de potenciais investigada, em potenciais menores que 0,05 V (vs. ERH), ocorre um aumento abrupto na corrente catódica, devido ao processo de formação de H₂ sobre o eletrodo, a partir da redução dos íons H⁺ em solução:



É importante frisar que, no presente trabalho, as curvas voltamétricas realizadas sobre eletrodos com Pt exposta, quer seja a Pt_{pc} ou Pt depositada, ocorrem entre os limites de evolução de hidrogênio e oxigênio.

Obtém-se a área eletroativa da Pt_{pc}, que pode ser diferente da área geométrica, através da medida da carga na região de dessorção de hidrogênio (Q_H). Neste caso, Q_H é dividida por 210 μC cm⁻², que corresponde a carga de dessorção de uma monocamada de H_{ads}, obtendo-se o valor para área eletroativa do eletrodo⁸¹. Então, a normalização das medidas de corrente eletroquímica *i* (mA), nas diferentes medidas, foi feita dividindo-as pelos valores de área efetiva e obtendo os valores de densidade de corrente *j* (mA cm⁻²). Esta normalização da corrente também garante que as respostas sejam independentes da área eletroativa do eletrodo.

4.2 - Deposição e caracterização das MM contendo Ir

A platina e o irídio apresentam propriedades cristalográficas semelhantes: ambos são do grupo espacial Fm-3m; ambos apresentam raios médios semelhantes, 134 pm para Pt e 135 pm para Ir, e estruturas cristalográficas do tipo cúbica de face centrada, como pode ser vista na Figura 4.2. Por estas características semelhantes é que foram escolhidos estes metais para o presente

estudo.

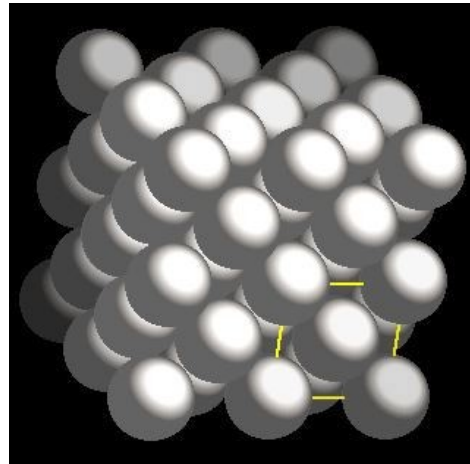


FIGURA 4.2 – Representação 3D das estruturas Cúbico de Face Centrada (FCC)

82.

As propriedades cristalográfica destes metais estão resumida na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Propriedades Cristalográficas da platina e do irídio.

Metal	Grupo Espacial	Estrutura	Tamanho do cristal (pm)	Ângulos ($\alpha=\beta=\gamma$)
Pt	fm-3m	FCC	392,4	90°
Ir	fm-3m	FCC	383,9	90°

Foram preparados eletrodos nos quais a composição da camada intermediária, a espessura da camada intermediária e a espessura da camada externa foram variadas gerando eletrodos que denominaremos por $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$ e $Pt_{pc}/(Pt_1Ir_1)_x/Pt_y$, onde o “x” e o “y” são as espessuras em monocamadas. Podemos representar as MM descritas de maneira esquemática na Figura 4.3, onde pode-se ver com mais clareza os eletrodos propostos para o trabalho.

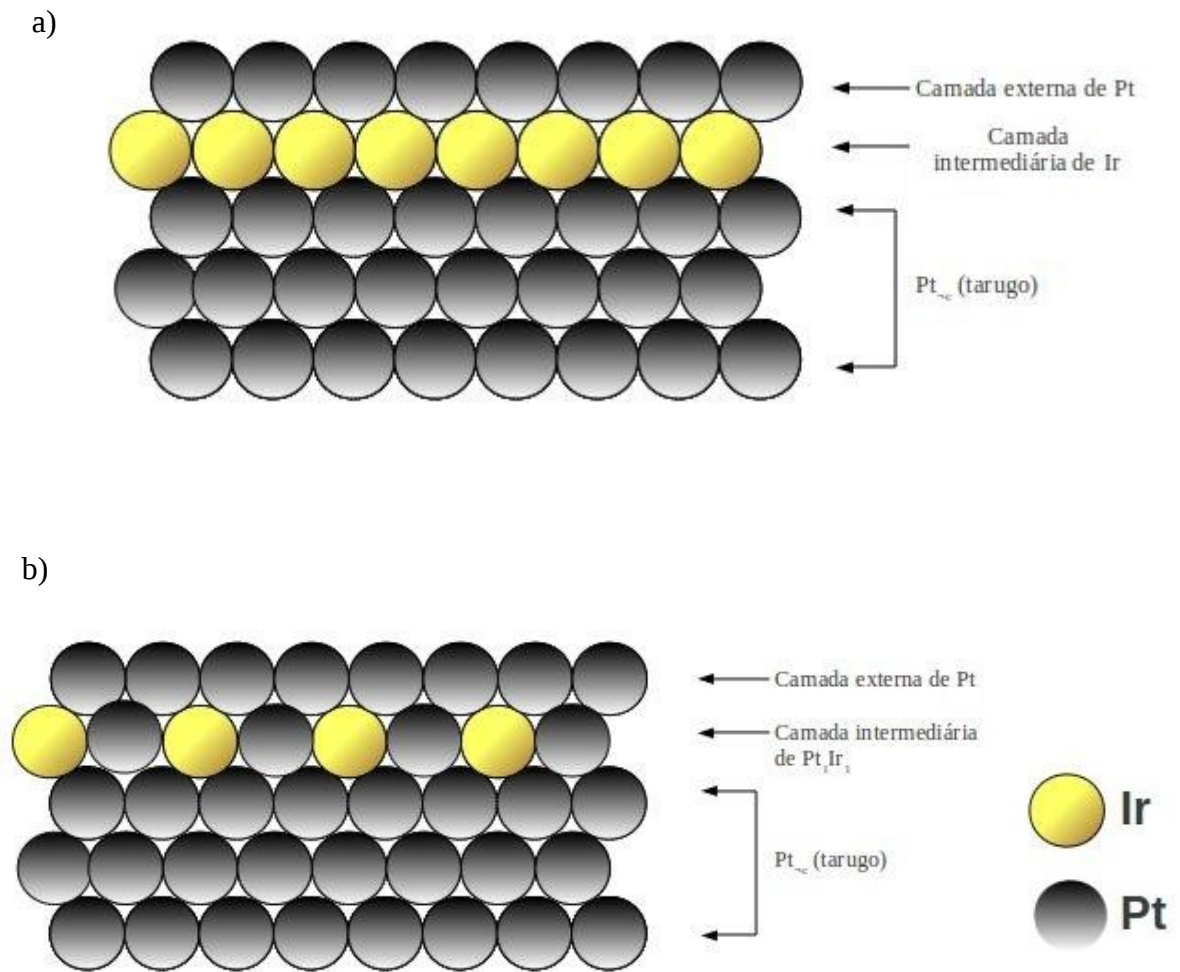


FIGURA 4.3 – Representação esquemática das MM de (a) $Pt_{pc}/Ir_x/Pt_y$ e (b) $Pt_{pc}/(Pt_1Ir_1)_x/Pt_y$.

A partir de estudos prévios do grupo ^{68, 70}, para o depósito das monocamadas foram utilizados como condições da cronoamperometria o potencial constante de 0,05 V e tempos de 40 s ou 180 s. Os depósitos de Ir sobre Pt podem ser caracterizados pelos voltamogramas que mostram os processos de oxidação-redução deste metal, como pode ser visto na Figura 4.4.

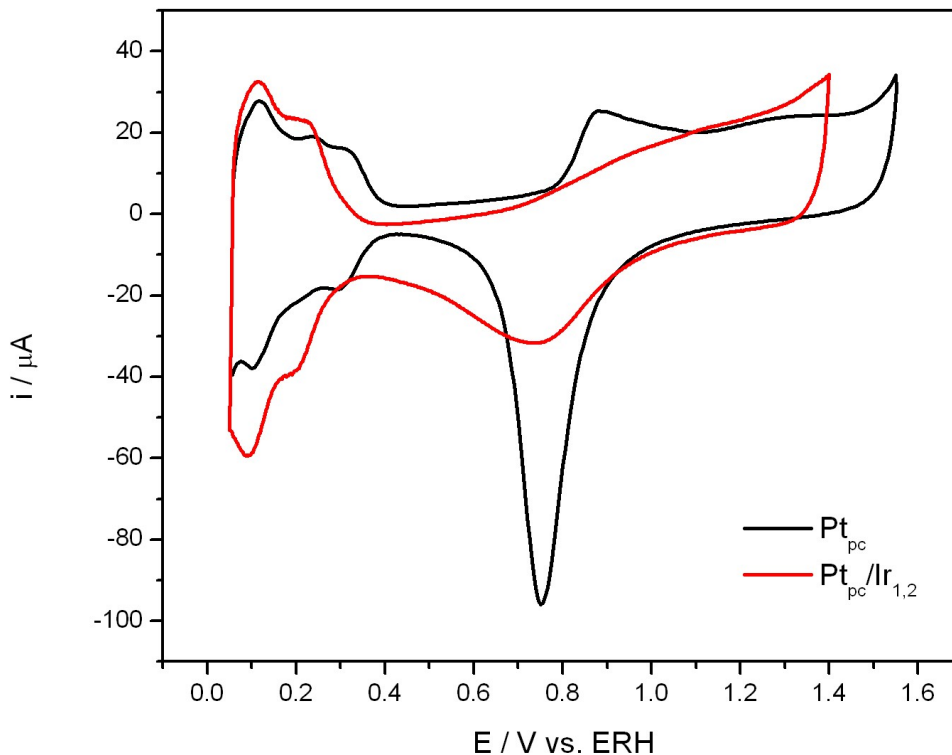


FIGURA 4.4 – Perfil voltamétrico para eletrodos de Pt_{pc} e Pt_{pc}/Ir em $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$.

Na Figura 4.4 são mostrados os perfis voltamétricos obtidos para Pt_{pc} e Pt_{pc}/Ir em $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ à velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} . Pode-se observar que o Ir apresenta alguns processos superficiais semelhantes e outros distintos da Pt policristalina. A primeira região, que é a dessorção/adsorção de H, é um processo em comum entre estes materiais. Em seguida observa-se a formação do óxido de irídio (entre os potenciais de $0,8 \text{ V}$ a $1,3 \text{ V}$ na varredura anódica) e em seguida sua redução (entre $1,0$ a $0,4 \text{ V}$ na varredura catódica). As equações que representam esse processo são:





Diferentemente da Pt, no irídio o início da reação de formação do O₂ a partir do eletrólito ocorre em potenciais iguais ou superiores a 1,4V.

Norteados pelo planejamento fatorial 2³ mostrado na tabela 3.2, prepararam-se 8 eletrodos com diferentes composições e espessuras das camadas. Mesmo com as semelhanças cristalográficas, mostradas anteriormente, esperava-se que as propriedades eletrônicas das MM, como o *stress* de rede e por conseguinte a atividade eletrocatalítica, mudassem seus comportamentos frente às reações eletroquímicas propostas. Assim para aferir a influência da camada intermediária optou-se por utilizar depósitos de camadas contendo apenas Ir e camadas mistas com Pt.

Foram obtidos depósitos de 1,2 e 3,0 monocamadas que foram calculadas a partir da integração da carga total dos cronoamperogramas. Os perfis voltamétricos foram bastante úteis na caracterização destes eletrodos, como mostrado a seguir na Figura 4.5.

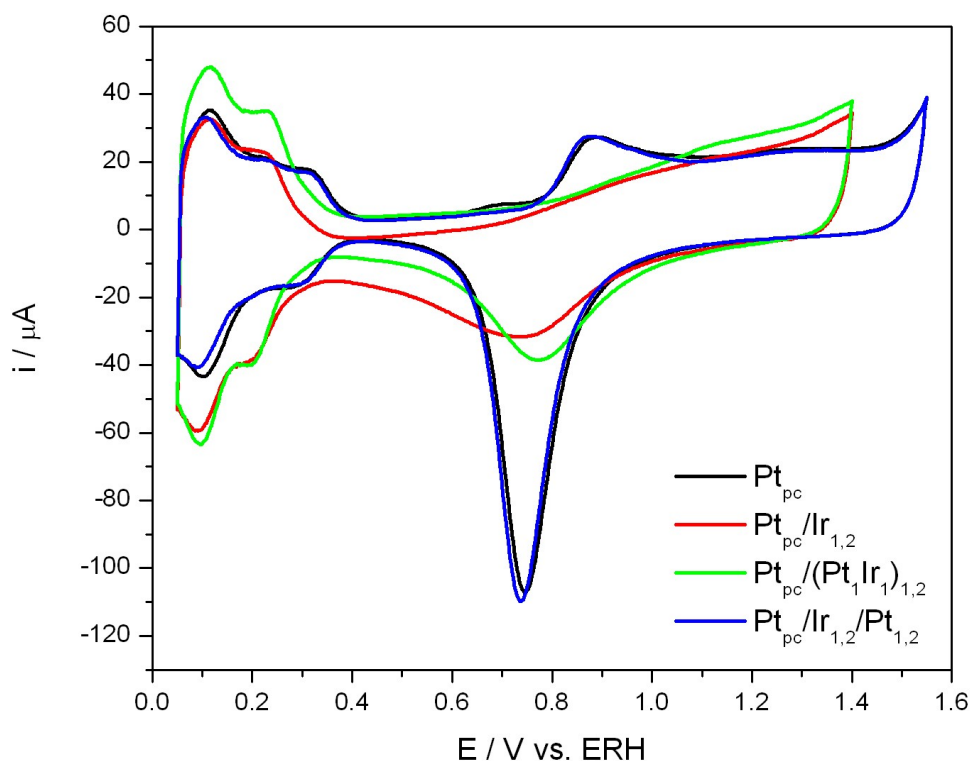


FIGURA 4.5 – Perfil Voltamétrico para os eletrodos de Pt_{pc} e MM contendo Ir em $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. $T = 23^{\circ}\text{C}$.

O perfil voltamétrico do eletrodo de $Pt_{pc}/(Pt_1Ir_1)_{1,2}$ possui características intermediárias entre os eletrodos de Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Ir_{1,2}$ sendo um forte indício que formou-se uma camada mista destes dois metais. O eletrodo de $Pt_{pc}/(Pt_1Ir_1)_{1,2}/Pt_{1,2}$ mostra um perfil praticamente idêntico ao da Pt_{pc} , onde é possível aferir a mesma área eletroativa já que a região de dessorção do H que utilizamos para calcular a área é também idêntica. Além disso, a hipótese de que a camada externa de Pt recobre por completo as camadas a baixo dela pode ser confirmado. Desta forma, todos os efeitos eletrônicos estudados referem-se às propriedades de Multicamadas Metálicas e não à efeitos da presença do Ir na superfície do eletrodo.

Os demais eletrodos propostos para o planejamento apresentaram os mesmos comportamentos eletroquímicos ao mostrado na Figura 4.5.

4.3 - Eletrooxidações de etilenoglicol

As propriedades eletrocatalíticas das MM foram estudadas pela eletrooxidação de etilenoglicol. Neste caso, uma solução contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de EG em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 foi introduzida na célula eletroquímica e realizou-se uma varredura cíclica que tinha por início e fim o potencial de $0,05 \text{ V}$ e como ponto de inversão o potencial de $1,55 \text{ V}$. Para melhor visualização dos resultados serão apresentadas apenas as varreduras anódicas.

Os resultados obtidos nas oxidações dos 8 eletrodos de MM e sobre a Pt_{pc} são mostrados na Figura 4.6. Nos deteremos na análise do primeiro pico de eletrooxidação uma vez que é a contribuição de diversas correntes da série de etapas de eletrooxidação das moléculas de etilenoglicol mais próximas do eletrodo, na região da dupla camada, onde após há um esgotamento das moléculas a serem oxidadas e a partir de $1,1 \text{ V}$ ocorre um novo pico referente à oxidação das moléculas que migraram do seio da solução e dos produtos da primeira eletrooxidação, além de a superfície do eletrodo ser composta por espécies óxidos de Pt, que não é o foco do presente estudo.

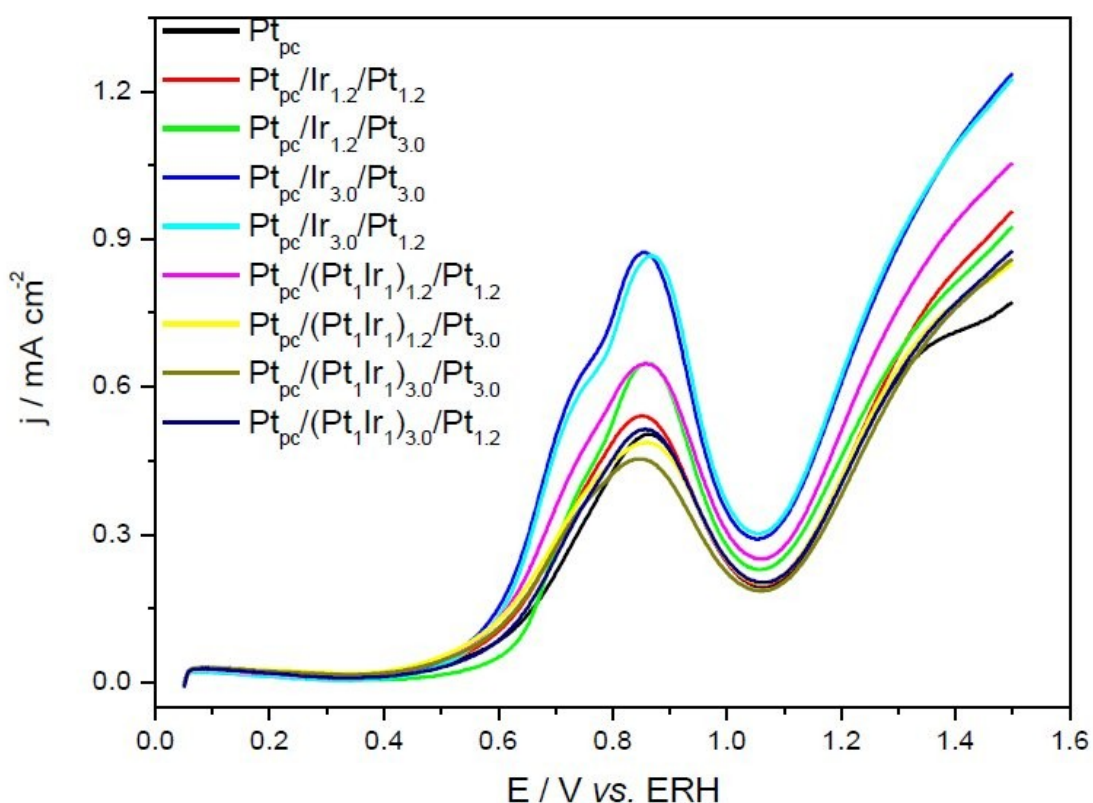


FIGURA 4.6 – Perfil voltamétrico para a eletrooxidação de EG $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre os eletrodos de MM para o planejamento fatorial 2^3 e sobre Pt_{pc} . $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$.

Podemos observar, a partir da comparação com o perfil de oxidação sobre a Pt_{pc} , uma variação nos valores de densidade de corrente sobre as MM. Os melhores resultados foram obtidos para os eletrodos $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{1,2}$ e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$ que apresentaram incrementos na ordem de 175% na densidade de corrente de pico. Além disso, as MM $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_1\text{Ir}_1)_{3,0}/\text{Pt}_{1,2}$ e $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_1\text{Ir}_1)_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$ foram as que apresentaram um decréscimo na densidade de corrente quando comparadas a Pt_{pc} . Este efeito de incremento está de acordo com os resultados observados na literatura, onde incrementos de ordens maiores foram observados para eletrodos de $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}/\text{Pt}$ ⁶⁶ com 350% de incremento na oxidação de etanol e 315% de incremento na oxidação de metanol sobre $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Bi}/\text{Pt}$ ⁶⁹.

Também é possível observar na Figura 4.6 a ocorrência de um processo acoplado na curva voltamétrica por volta de 0,73 V para os eletrodos contendo

MM e mais evidentemente para os eletrodos $Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{1,2}$ e $Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0}$. Esse processo já foi anteriormente detectado por Christensen *et al*⁸³ para eletrooxidação de metanol sobre RuO_2 disperso sobre Pt e foi atribuído à desidrogenação do álcool. Já Behm *et al*³⁸ observaram o mesmo processo em eletrooxidações de etilenoglicol sobre eletrodos de Pt/C e sugeriram que tal processo corresponde à eletrooxidação de CO_L adsorvido em baixos sobrepotenciais à CO_2 . Como esse processo não foi observado nos perfis voltamétricos de eletrooxidação para Pt_{pc} , podemos deduzir que no processo eletrooxidativo sobre MM ocorre uma mudança no mecanismo da reação, ou ainda, mudança na velocidade de formação e consumo dos intermediários.

Para uma melhor compreensão do efeito que as espessuras das camadas e a composição da camada intermediária operam sobre o sistema, podemos analisar os resultados com a ajuda da técnica quimiométrica de Planejamento Fatorial, com a organização dos dados da densidade de corrente de pico na forma de um cubo (Figura 4.7). Nesta representação geométrica, cada um dos 8 vértices é representado pelo valor da resposta em cada eletrodo confeccionado, de acordo com o mostrado na tabela 3.1. Cada um dos seis quadrados do cubo podem ser utilizados para analisar os efeitos sobre duas variáveis e seus níveis, mantendo-se constante uma terceira variável em um nível.

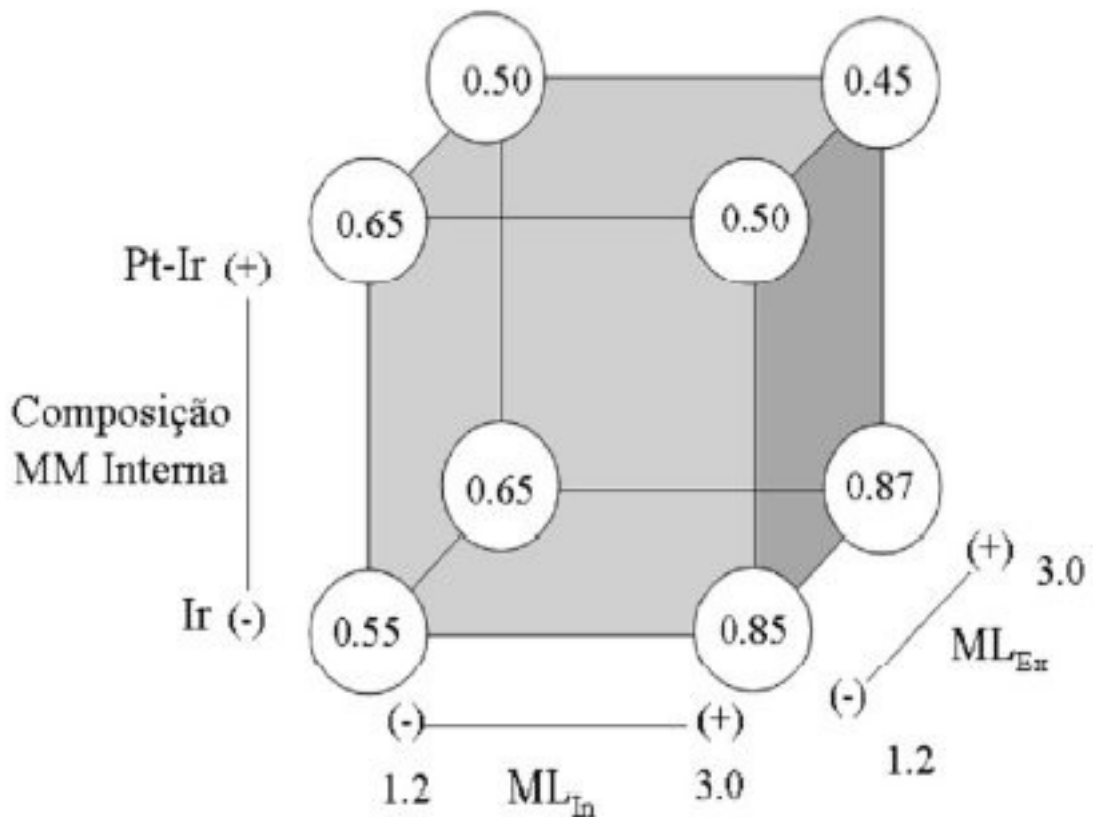


FIGURA 4.7 – Representação em cubo das densidades de correntes de pico obtidas na eletrooxidação de EG para os eletrodos propostos no planejamento fatorial 2^3 , onde ML_{In} é a espessura da camada interna, ML_{Ex} é espessura da camada externa.

Analisando o cubo mostrado na Figura 4.7, podemos ver uma tendência de maiores valores na base do cubo à direita, que representam os processos dos eletrodos com composição da camada intermediária contendo apenas Ir, condição esta onde se observou os maiores valores, 0,85 e 0,87 mAcm^{-2} para os eletrodos 3 (- + -) e 7 (- + +) respectivamente (ver tabela 3.2). Já os menores valores estão situados na parte superior do cubo, que é o quadrado que representa a condição de composição da camada interna “+”, ou seja, contendo Pt_1Ir_1 , e o menor valor observado é de 0,45 mAcm^{-2} , referente ao eletrodo 8 (+ + +).

Também é possível aferir que com o aumento da espessura da camada interna composta por Ir (base do cubo), aumenta-se a resposta da densidade de corrente de pico, como do eletrodo 1 (- - -) para o eletrodo 7, onde observa-se um aumento de $0,65 \text{ mAcm}^{-2}$ para $0,87 \text{ mAcm}^{-2}$.

A análise da representação em cubo se complementa com a análise dos efeitos principais e a interação entre os efeitos. Os resultados dos cálculos estão mostrados na tabela 4.2 a seguir.

TABELA 4.2 – Efeitos calculados, principal e interações de 2 e 3 efeitos, para o planejamento fatorial 2^3 e seus erros padrão.

Média	0,628 ±0,023
Efeitos Principais	
1 (Composição MM interna)	-0,205 ±0,045
2 (ML_{interna})	0,08 ±0,045
3 (ML_{externa})	0,02 ±0,045
Interação de 2 efeitos	
1 2	-0,18 ±0,045
1 3	-0,08 ±0,045
2 3	0,005 ±0,045
Interação de 3 efeitos	
1 2 3	0,045 ±0,045

Construindo um intervalo de confiança de 95% para os valores dos efeitos, calculamos que para serem estatisticamente significativos, utilizando o “t” de *Student* multiplicado pelo erro padrão, os valores absolutos devem ser da ordem de:

$$t \times E = 2,306 \times 0,045 = 0,1038$$

Portanto, analisando os efeitos da Tabela 4.2, podemos observar que apenas o Efeito Principal 1 (Composição da Camada Interna da MM) e a

Interação 1-2 de 2 Efeitos (Composição e Espessura da Camada Interna da MM) são significativos para o presente estudo. Como ambos os valores, -0,205 e -0,18, são negativos, isso mostra que os maiores valores de resposta (j/mAcm^{-2}) estarão nos fatores do nível inferior, como o Efeito Principal da Composição da Camada Interna, -0,205, indica que os maiores resultados estão para a composição contendo apenas Ir (nível “-”, ver tabela 3.1), que é estatisticamente o mais importante.

Podemos voltar a Figura 4.7 e observar, por exemplo, como o efeito da espessura da camada externa pouco influenciou nas respostas, onde passando-se de 1,2 para 3,0 de espessura, pouco incremento ou decréscimo é observado, por exemplo para os eletrodos 3 (- + -) e 7 (- + +), onde o valor da resposta passou de 0,85 para 0,87 mAcm^{-2} com o aumento da espessura, ao passo que aumentou a resposta de 0,45 para 0,87 mAcm^{-2} , para os eletrodos 8 (+ + +) e 7 (- + +) respectivamente, com mudança da composição da camada intermediária de Pt_1Ir_1 para apenas Ir.

Para uma outra análise das atividades eletrocatalíticas dos eletrodos, foram escolhidos os que obtiveram a maior e a menor resposta, $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$ e $\text{Pt}_{\text{pc}}/(\text{Pt}_1\text{Ir}_1)_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$ respectivamente, para estudos da energia de ativação, que é um importante parâmetro quantitativo físico-químico para se estudar a capacidade de um catalisador de realizar a reação com maior eficiência. Para tanto, foram construídos os gráficos de Arrhenius para as energias de ativação (E_a) obtidas para os eletrodos contendo MM escolhidos e Pt_{pc} em temperaturas de 15, 25, 35 e 45 °C, conforme mostrado na Figura 4.8.

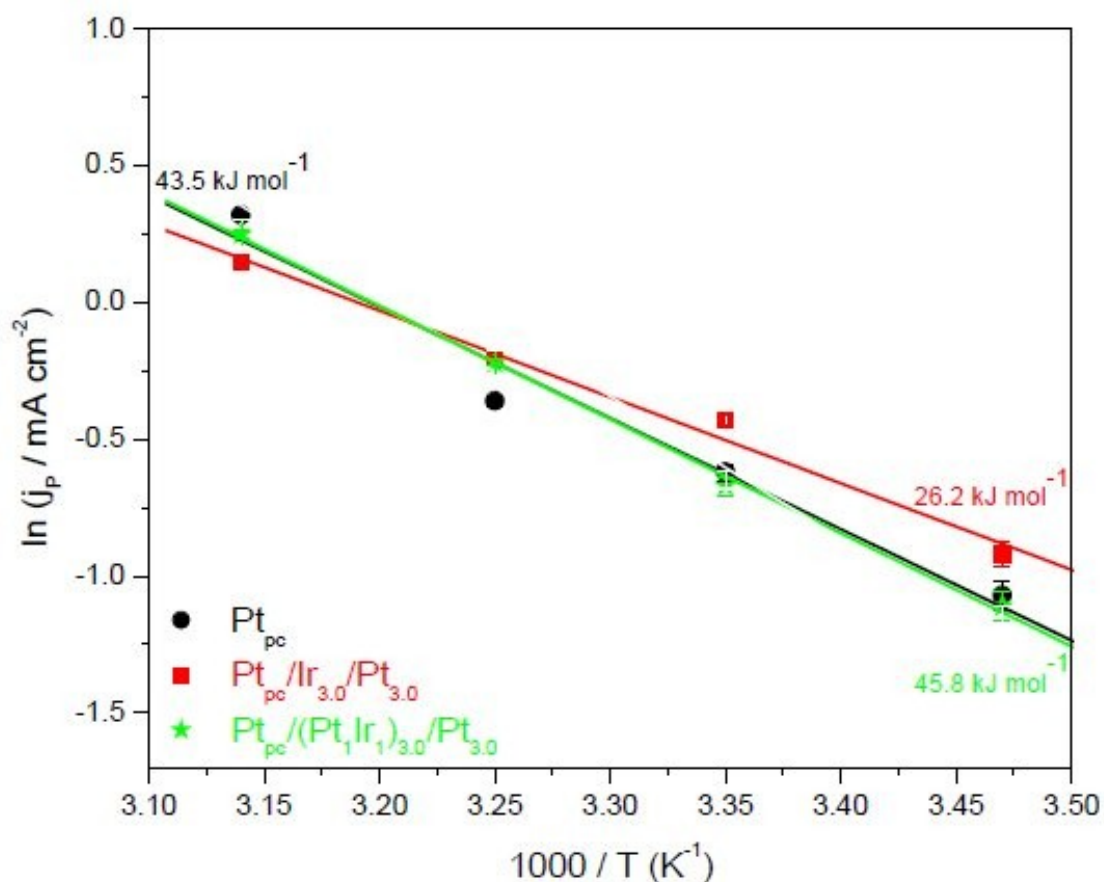


FIGURA 4.8 – Gráficos de Arrhenius para eletrooxidação de EG 0,5 mol L⁻¹ em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ sobre os eletrodos de Pt_{pc}, Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0} e Pt_{pc}/(Pt₁Ir₁)_{3,0}/Pt_{3,0}.

As energias de ativação refletem à atividade eletrocatalítica dos eletrodos, como podemos observar na Figura 4.8, e o eletrodo Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0} apresentou o menor valor de E_a, 26,2 kJ mol⁻¹, seguido da Pt_{pc} com 43,5 kJ mol⁻¹ e depois pelo Pt_{pc}/(Pt₁Ir₁)_{3,0}/Pt_{3,0} com 45,8 kJ mol⁻¹. Este dado é coerente com as curvas de eletrooxidação apresentadas na Figura 4.7.

Para efeito de comparação dos valores obtidos de E_a com a literatura, podemos citar os trabalhos de Iwasita *et al*⁸⁴, que encontraram valores na ordem de 60 kJ mol⁻¹ para eletrooxidação de metanol sobre ligas de Pt:Ru nas proporções de 85:15 e 50:50. Já Martínez-Huerta *et al*⁵⁷ encontraram E_a na ordem de 33 kJ mol⁻¹ para a eletrooxidação de etanol sobre estruturas ternárias de

PtRuMo sobre carbono. Sobre ligas de Pt-Sn, Koel *et al*⁵² observaram energias de ativação para eletrooxidação de metanol e etanol nas ordens de 41kJ mol^{-1} e 54kJ mol^{-1} respectivamente.

Realizou-se o estudo por infravermelho com transformada de Fourier *in situ* para o eletrodo que apresentou a melhor resposta ($\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$) e para a Pt_{pc} , como descrito a seguir.

4.4 - Estudo por FTIR *in situ*

Os espectros de infravermelho *in situ* para a eletrooxidação de etilenoglicol obtidos sobre os eletrodos de $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$ e Pt_{pc} são mostrados na Figura 4.9. A coleta dos dados foi realizada por saltos de potenciais de 0,1 V e foi limitada a janela de comprimentos de ondas de interesse. Serão mostrados até o potencial de 1,0V para maior clareza na leitura dos resultados.

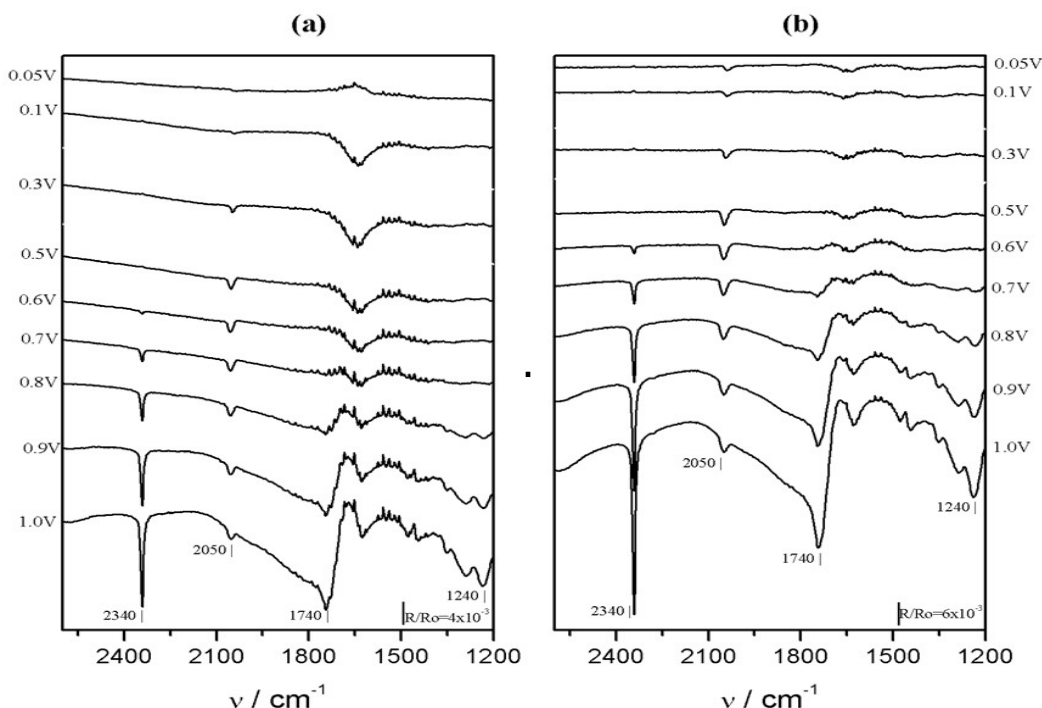


FIGURA 4.9 – Espectros de Infravermelho *in situ* para a eletrooxidação de etileno glicol $0,5\text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ sobre os eletrodos de a) Pt_{pc} e b) $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ir}_{3,0}/\text{Pt}_{3,0}$. Resolução $4,0\text{ cm}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$.

As bandas observadas em 1240cm^{-1} e 1740cm^{-1} são referentes ao estiramento do grupo C-O e do estiramento do grupo C=O de ácidos, respectivamente, o que sugerem a presença de algum ácido carboxílico. Na literatura ³⁴, estas duas bandas são atribuídas ao ácido glicólico ou ácido oxálico uma vez que ambos são subprodutos da eletrooxidação do etilenoglicol. A banda observada em 1650cm^{-1} refere-se à deformação O-H das moléculas de água na camada fina de eletrólito compreendida entre a janela do infravermelho e o eletrodo de trabalho. As bandas em 2050cm^{-1} e 2340cm^{-1} são respectivamente atribuídas ao estiramento C-O_L, ou seja, moléculas de CO ligadas linearmente, e ao estiramento da molécula de CO₂. As bandas de CO_L possuem um caráter bipolar, o que indica que o EG sofre adsorção dissociativa no potencial de referência 0,05 V. Nenhuma banda é observada em 1855cm^{-1} , o que indica a ausência de CO_B, isto é, CO ligado em ponte ⁴². Para melhor organização dos dados, os valores das bandas e as respectivas atribuições estão na tabela 4.3 a seguir.

TABELA 4.3 – Correspondência entre o comprimento de onda das bandas observadas com a atribuição às espécies químicas.

Comprimento de Onda (cm^{-1})	Espécie Química
1240	estiramento do grupo carbonil C=O
1650	deformação O-H da H ₂ O
1740	estiramento do grupo carboxílico C-O
2050	estiramento da ligação linear CO _L
2340	estiramentos do C=O do CO ₂

Podemos observar que todas as bandas citadas, exceto a da água, aumentam com a evolução dos potenciais, uma vez que são bandas formadas a partir da eletrooxidação do etilenoglicol e vão se tornando cada vez mais intensas com a aplicação de potenciais maiores, o que era de se esperar uma vez

que ao decorrer da reação quantidades cada vez maiores de espécies são produzidas.

Para evidenciar a melhora da atividade eletrolítica das MM, quando comparadas à Pt_{pc} , tomaremos para uma análise mais profunda as bandas de CO_L e CO_2 (2050 e 2340cm^{-1} respectivamente) uma vez que o CO_L é intermediário com maior quimissorção e o CO_2 é o produto final da reação. Um maior consumo de CO_L concomitante com uma maior formação de CO_2 mostrará uma maior eficiência para a reação de eletrooxidação de EG.

Para evidenciar quantitativamente a melhora eletrocatalítica, acompanhando as duas bandas citadas a cima, é mostrado na Figura 4.10 um gráfico construído pelas intensidades integradas das bandas de CO_L e CO_2 em função do potencial.

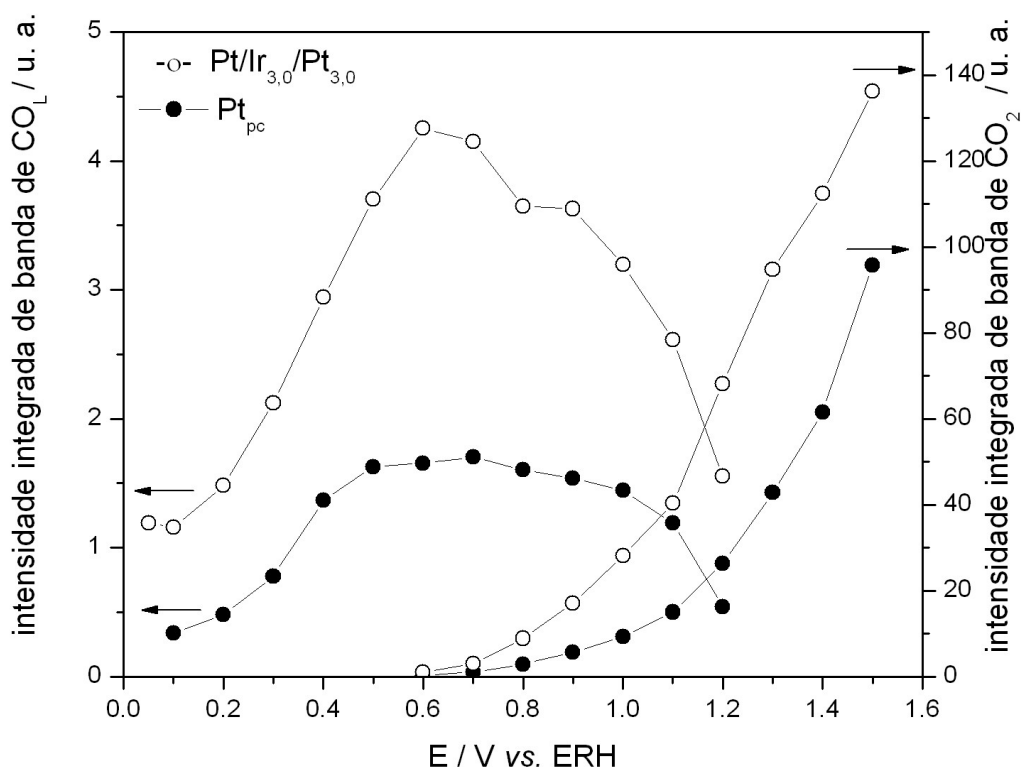


FIGURA 4.10 – Intensidade integrada de bandas de CO_L e CO_2 sobre os eletrodos de Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0}$ pela eletrooxidação de EG $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e acompanhados pela técnica de FTIR *in situ*.

Podemos observar que o eletrodo de $Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0}$ apresentou maior intensidade integrada de banda para a oxidação de CO_L que a Pt_{pc} em todos os potenciais apresentados, ocorrendo um incremento de 255% no potencial de 0,6 V, ou seja, incremento na formação de mais espécies como subproduto e por conseguinte eletrooxidação de maior número de moléculas de etilenoglicol. É importante observar a tendência das curvas para CO_L , que após o aumento tem uma queda, indicando que esta espécie é consumida na reação para a formação de CO_2 . Não podemos estipular quanto da intensidade das bandas observadas para CO_2 é proveniente da etapa direta, a partir do CO_L , ou paralela, a partir de outros intermediários, da reação, mas é importante notar a dependência das curvas de consumo de CO_L para a formação de CO_2 e a notória diferença entre as quantidades, tanto do intermediário quanto do produto, quando comparados os eletrodos de $Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0}$ e Pt_{pc} . Outra diferença significativa que pode ser observada é que a MM tem um aumento na produção de CO_L intenso e em seguida uma queda abrupta, um consumo alto da espécie, ao passo que para a Pt_{pc} observa-se uma estabilização no consumo de CO_L o que indica o envenenamento dos sítios ativos. Ora, se esta espécie é o intermediário de reação de maior energia de adsorção, pode aferir que as MM puderam remover melhor o CO_L que a Pt_{pc} , que pode ser atribuído aos efeitos eletrônicos que aumentam a atividade eletrocatalíticas destas estruturas.

No processo de formação de CO_2 observa-se uma antecipação, para a MM, de 100 mV quando comparada à Pt_{pc} e ocorre um incremento na intensidade de banda de 140% no potencial de 1,3V, ou seja, houve uma maior produção de CO_2 pelo eletrodo $Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0}$.

CAPITULO V

5 - Resultados e Discussões- Multicamadas Metálicas de Pt_{pc}/Cu/Pt

5.1 – Deposição e Caracterização das MM contendo Cu

Após os estudos com as multicamadas metálicas contendo irídio, iniciou-se o estudo de MM contendo Cu como camada intermediária, que denominaremos Pt_{pc}/Cu_x/Pt_y, onde “x” e “y” são as espessuras das camadas de cada metal. Utilizou-se o metal cobre por este ser menos nobre e poder agregar propriedades diferentes dos metais nobres já estudados; por ter um preço inferior quando comparado à Pt e Ir, vislumbrando uma possível aplicação em células a combustível onde o preço dos componentes se torna uma variável importante; e o Cu apresenta propriedades cristalográficas semelhantes à platina e o irídio e é do grupo espacial Fm-3m e estruturas cristalográficas do tipo cúbica de face centrada. As propriedades cristalográfica destes metais estão resumida na tabela 5.1.

TABELA 5.1 - Propriedades Cristalográficas da platina e do cobre.

Metal	Grupo Espacial	Estrutura	Tamanho do cristal (pm)	Ângulos ($\alpha=\beta=\gamma$)
Pt	fm-3m	FCC	392,4	90°
Cu	fm-3m	FCC	361,5	90°

Para a confecção das MM foi proposto um planejamento fatorial 2² onde as variáveis estudadas foram a espessura da camada intermediária de Cu e a espessura da camada de Pt depositada sobre a camada de Cu. Os níveis estudados em cada variável foram de 1,5 (-) e 3,0 (+) de espessura para a camada de Cu e 5,0 e 9,0 para a camada de Pt. O cálculo dessas espessuras foi feito pela integração da carga total do cronoamperograma obtido pela deposição

das camadas. O perfil voltamétrico obtido para as MM é apresentado a seguir na Figura 5.2.

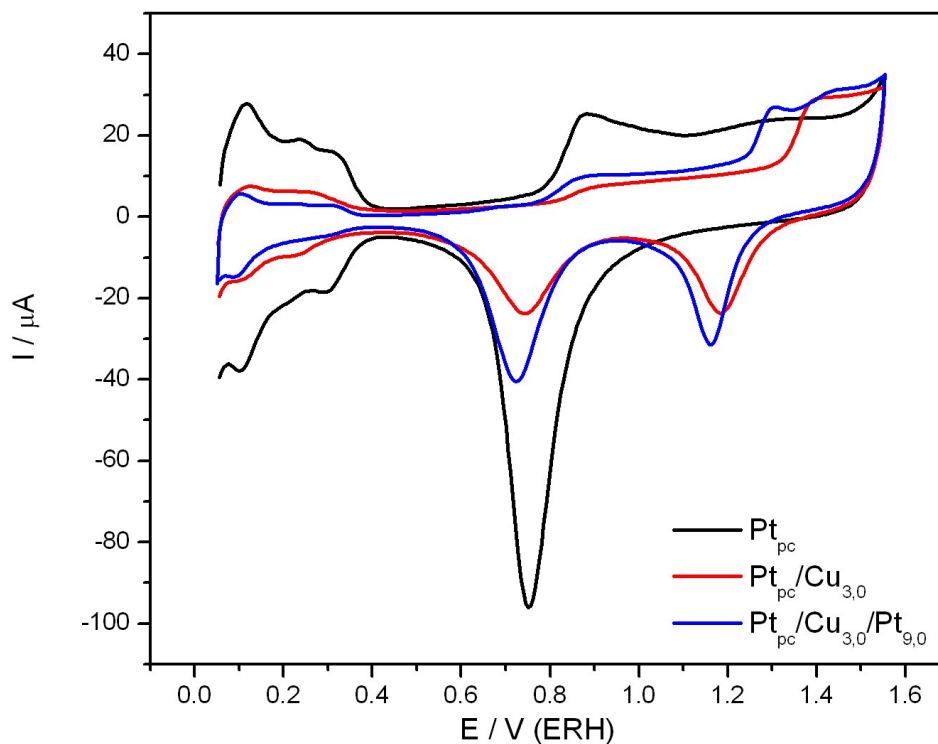
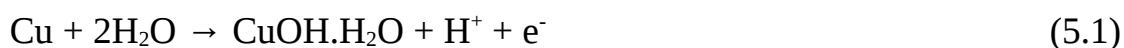


FIGURA 5.1 - Perfil Voltamétrico para os eletrodos de Pt_{pc} , $Pt_{pc}/Cu_{3,0}$ e $Pt_{pc}/Cu_{3,0}/Pt_{9,0}$ em $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v=50 \text{ mVs}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$.

Podemos ver que mesmo com o depósito das camadas intercaladas dos metais, o perfil observado é misto entre os processos superficiais da Pt e do Cu. No cobre, assim como na platina, ocorrem duas etapas de oxidação na varredura anódica: no potencial de 0,4 ocorre a primeira oxidação à $CuOH$ e em 1,0 V ocorre a segunda à CuO , conforme as equações ⁸⁵:



Já o pico de 1,3 a 1,0 na varredura catódica está relacionado à redução dos óxidos para Cu novamente.

Diferentemente do comportamento observado para as MM contendo Ir, a aparição dos processos de Cu na varredura das MM, como a $Pt_{pc}/Cu_{3,0}/Pt_{9,0}$, indica que a camada intermediária não foi totalmente recoberta, mesmo com a deposição de uma camada externa de platina relativamente espessa, 9,0 monocamadas. Foi proposto um estudo para se apurar o comportamento dessas multicamadas sobre a aplicação de potenciais na voltametria cíclica ao longo do tempo para se aferir se a camada intermediária de Cu estava saindo do eletrodo, ou seja, lixiviando. Este estudo é descrito a seguir.

5.1.1 – Estudo da lixiviação

Para se aferir se a camada intermediária de Cu esta sendo lixiviada do eletrodo, os eletrodos contendo as MM foram submetidos a 300 ciclos de voltametria cíclica à 50 mVs^{-1} em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e foram registrados os perfis obtidos a cada 25 ciclos, como mostrado na Figura 5.3. Este experimento teve como objetivo mostrar a variação do perfil voltamétrico ao longo da série de ciclos aplicados.

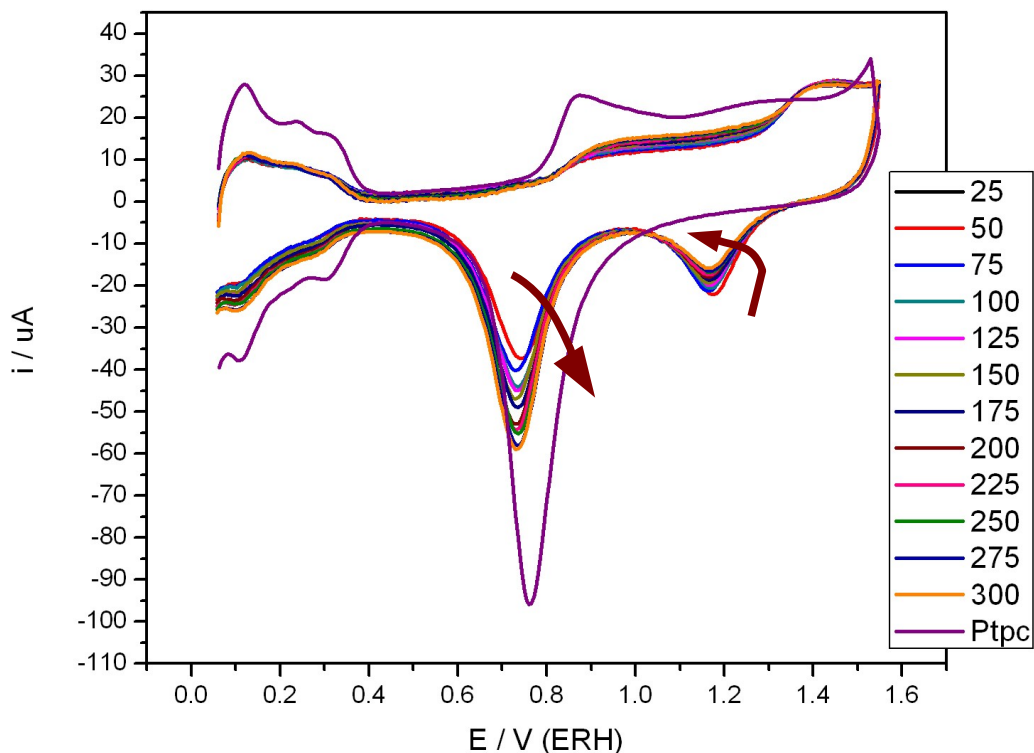


FIGURA 5.2 – Perfis voltamétricos da Pt_{tpc} e das MM $Pt_{tpc}/Cu_{3,0}/Pt_{9,0}$ para teste de lixiviação por 300 ciclos mostrados de 25 em 25 em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$.

Ao avançarmos nos ciclos aplicados aos eletrodos, estes apresentaram a tendência de diminuir a carga de redução das espécies óxido do Cu, entre 1,3 e 1,1V, e a aumentar a carga do pico de redução para Pt, entre 0,9 e 0,6 V na varredura catódica. A uma primeira vista, qualitativamente, podemos observar que a quantidade de Pt na superfície do eletrodo aumenta ao passo que a quantidade de Cu sobre a superfície diminui.

O pico compreendido entre 0,9 e 0,6 da varredura catódica, pode ser utilizado para o cálculo da área eletroativa da platina, uma vez que a carga total do processo é diretamente proporcional à quantidade de sítios ativos na superfície. Assim, integrando e calculando-se as áreas parciais no teste de

lixiviação foi construído um gráfico que mostra o efeito dos ciclos na área, mostrado na Figura 5.4.

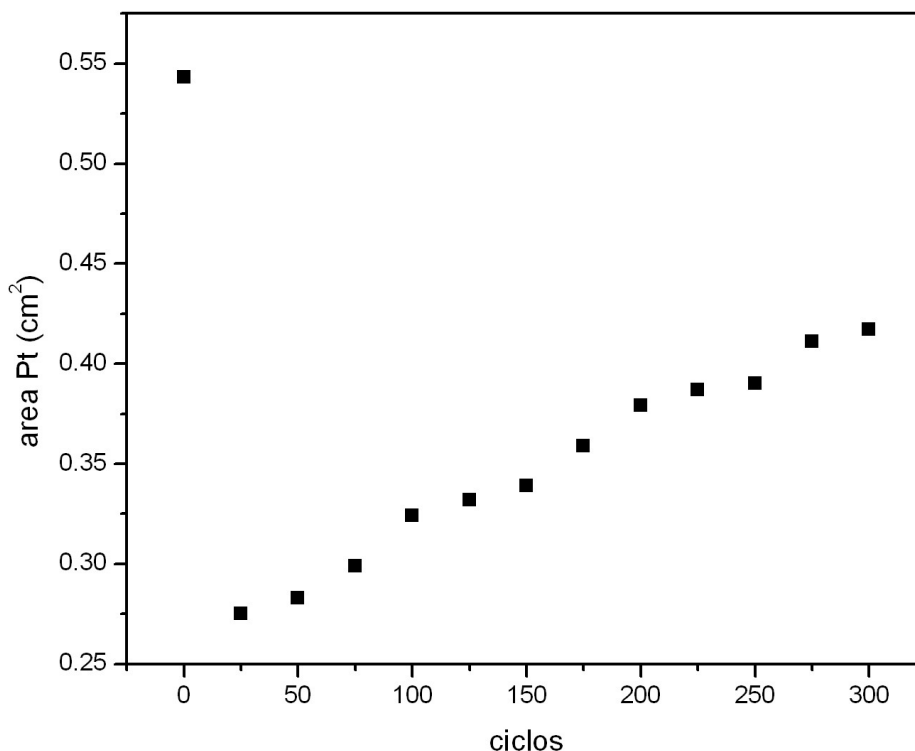


FIGURA 5.3 – Cálculo da área eletroativa da Pt durante os 300 ciclos de teste de lixiviação para o eletrodo de $Pt_{pc}/Cu_{3,0}/Pt_{9,0}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$.

Para efeito de comparação, foi colocado no ponto de “0” ciclos a área eletroativa da Pt_{pc} , ou seja, sem MM depositadas sobre. Podemos observar uma tendência de a área eletroativa das MM se equiparar ao da Pt_{pc} , e podemos supor com as informações obtidas até este momento do estudo dois possíveis efeitos observados: i) que o Cu está sendo lixiviado do eletrodo, ou seja, deixando o eletrodo e com isso a área eletroativa aumenta já que ficaremos com o eletrodo composto apenas por Pt; ii) as camadas de Cu e Pt depositadas estão se rearranjando ou dissolvendo e redepositando para formarem uma estrutura

complexa.

Recorrendo à literatura, encontramos trabalhos de Woods *et al*⁸⁶ que utilizando uma folha fina de cobre mostraram que na varredura catódica algumas espécies de Cu^{2+} vão para a eletrólito, mesmo que a solubilidade do CuO seja 5.10^{-9} em pH baixo. Já Webley *et al*⁸⁷ depositaram Pt-Cu sobre nanotubos de carbono para electrooxidação de etanol e submeteram os eletrodos à testes de estabilidade por 300 ciclos de voltametria cíclica, observando que a saída de Cu da superfície diminui a formação de PtO e constata que a área eletroativa do eletrodo aumenta até o 200º ciclo e então estabiliza-se, supondo que não há mais perda de cobre.

Assim realizou-se o estudo da morfologia dos eletrodos por AFM para se investigar com mais minúcias a nanoestrutura do eletrodo e poder confirmar as hipóteses levantadas anteriormente.

5.1.2 – Estudo por AFM

Com o limite da técnica de Voltametria Cíclica para elucidação da estrutura superficial dos eletrodos, utilizou-se o AFM para se mensurar e visualizar a morfologia dos eletrodos. Para tanto obteve-se as imagens da Pt_{pc} , e do eletrodo de $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Cu}_{3,0}/\text{Pt}_{9,0}$ antes do teste de lixiviação, ou seja, logo após sua confecção, e após o teste, como mostrado nas Figuras 5.5.

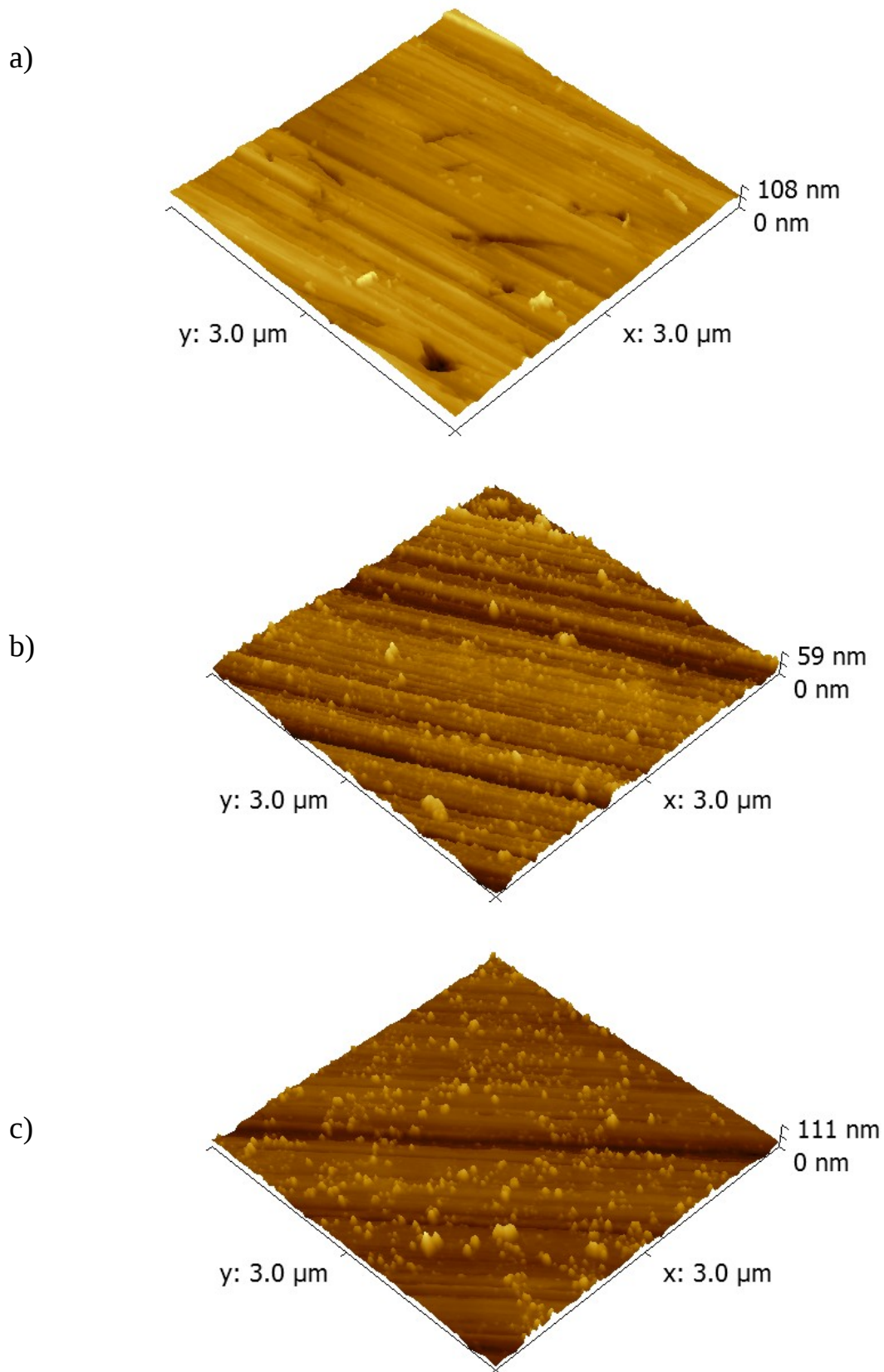


FIGURA 5.4 – Imagens de AFM para a) Pt_{pc} , b) $Pt_{pc}/Cu_{3,0}/Pt_{9,0}$ antes do teste de lixiviação e c) $Pt_{pc}/Cu_{3,0}/Pt_{9,0}$ depois do teste de lixiviação.

A partir das imagens foi possível calcular a rugosidade média dos eletrodos e foram encontrados os valores de 6,8nm para Pt_{pc} , 6,6 nm \pm 0,51 para $Pt_{pc}/Cu_{3,0}/Pt_{9,0}$ antes do teste de lixiviação e 9,3 nm \pm 5,09 $Pt_{pc}/Cu_{3,0}/Pt_{9,0}$ depois do teste de lixiviação. A rugosidade dos dois primeiros foi semelhantes entre si e a variação da rugosidade média foi menor, indicando que os depósitos antes do teste formaram uma superfície com certa regularidade. Após os 300 ciclos, a rugosidade aumentou consideravelmente e obteve-se uma superfície composta por diversos grãos. Este fato foi corroborado com o cálculo dos tamanhos dos grãos nos eletrodos antes e depois do teste de lixiviação, mostrado na Figura 5.6 a seguir.

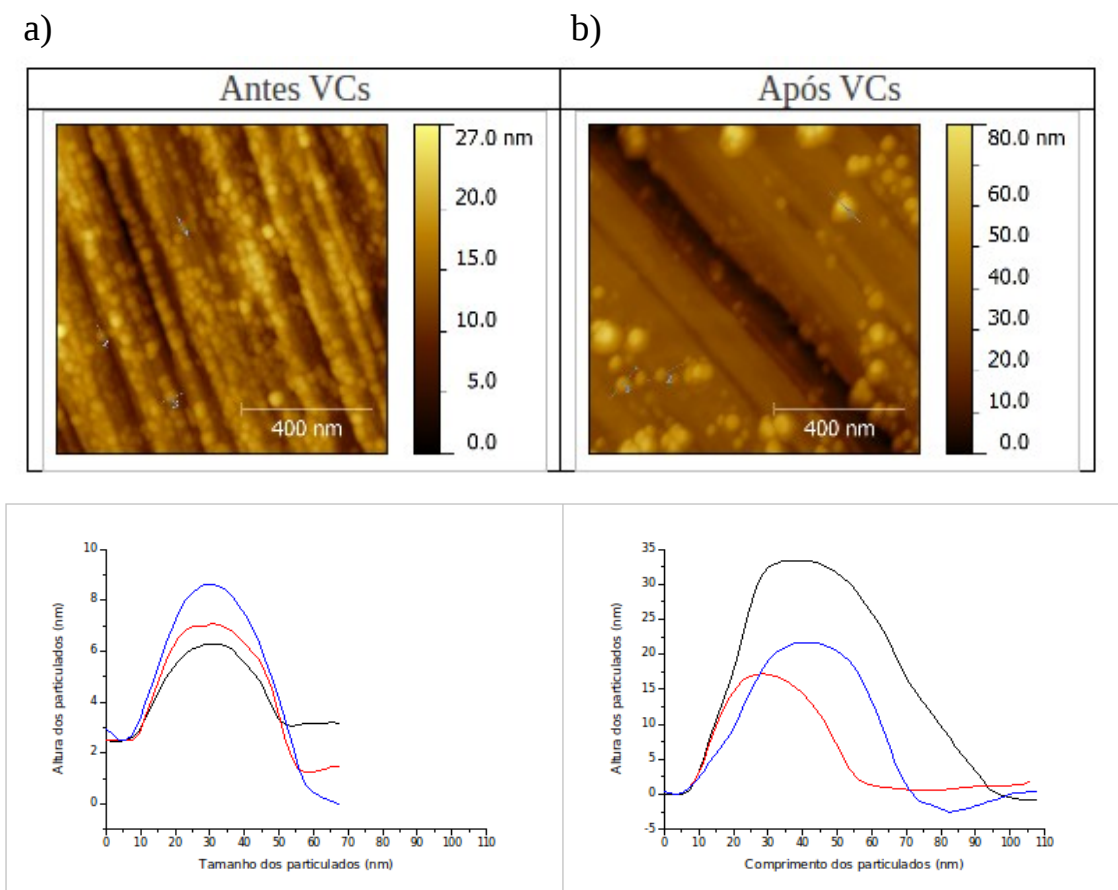


FIGURA 5.5 – Tamanho dos grãos observados por AFM para os eletrodos de $Pt_{pc}/Cu_{3,0}/Pt_{9,0}$ a) antes e b) depois do teste de lixiviação. Os traços preto, vermelho e azul referem-se aos grãos tomados para o cálculo.

A partir das imagens e dos cálculos mostrados na Figura 5.6, podemos ver que ocorre um aumento no tamanho dos grãos na superfície do eletrodo e com isso um aumento na rugosidade. Com isso, ficaria reforçada a hipótese “ii” que com as sucessivas voltametrias cíclicas houve um rearranjo dos metais na superfície e ocorreria uma aglomeração em grãos maiores. Entretanto, não está descartada a hipótese de que parte do Cu depositado esteja lixiviando do eletrodo.

Bottom *et al*⁸⁷ caracterizaram ligas de Pd-Cu depositadas sobre Ti e observou um aumento na rugosidade deste filme depositado, onde obteve valores de $9,0 \pm 4$ a $11,8 \pm 1,9$ para deposições à potenciais constantes, semelhantes aos observados neste trabalho.

5.2 – Estudo das Eletrooxidações das pequenas moléculas orgânicas sobre as MM contendo Cu

Mesmo não obtendo-se multicamadas metálicas como as de Pt_{pc}/Ir/Pt, realizou-se experimentos de eletrooxidação sobre os eletrodos contendo Cu a fim de se observar os comportamentos eletrocatalíticos frente à eletrooxidação de CO e metanol.

5.2.1 – Eletrooxidação de monóxido de carbono

As eletrooxidações de CO para as nanoestruturas contendo Cu são mostradas na Figura 5.7.

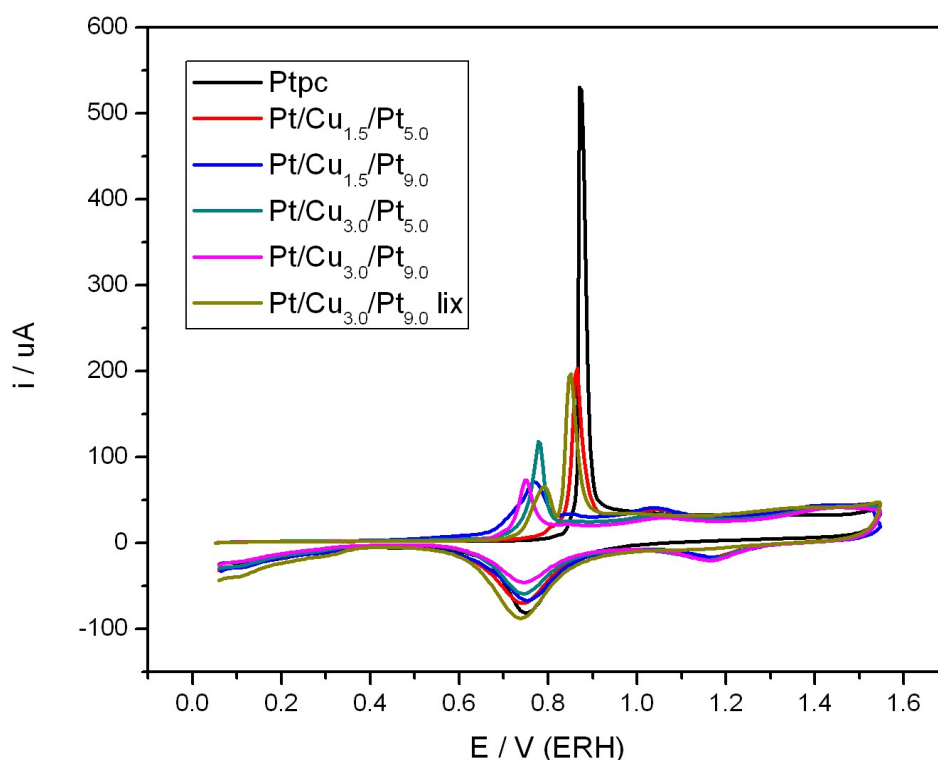


FIGURA 5.6 – *Stripping* de CO sobre os eletrodos contendo Cu e Pt_{pc}. $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$.

Como podemos observar, os eletrodos modificaram significativamente o comportamento do perfil de eletrooxidação do CO, deslocando o início da eletrooxidação em 200 mV para potenciais mais catódicos. Também houve uma importante mudança na relação altura e largura do pico, onde estudos de Maillard *et al*⁸⁸ mostraram que é diretamente proporcional a largura dos picos de eletrooxidação com o tamanho da partícula sobre o qual o CO reage, efeito já

observado em MM de Pt/Bi/Pt, publicados pelo grupo anteriormente ⁶⁹. Um tamanho grande da partícula também sugere uma população maior de orientações cristalográficas, e estudos de Kokoh *et al* ⁵³ utilizando eletrodos de PtSn/C identificaram diferentes energias de adsorção da molécula de CO em diferentes orientações da liga, proporcionando uma melhora na atividade eletrocatalítica frente a reação de eletrooxidação de etanol. Na eletrooxidação de CO sobre os eletrodos após o teste de lixiviação, podemos observar 2 picos na eletrooxidação de CO (melhor evidenciado na Figura 5.8), o que comprovaria a reorganização da superfície dos eletrodos em grãos maiores com múltiplas orientações cristalográficas.

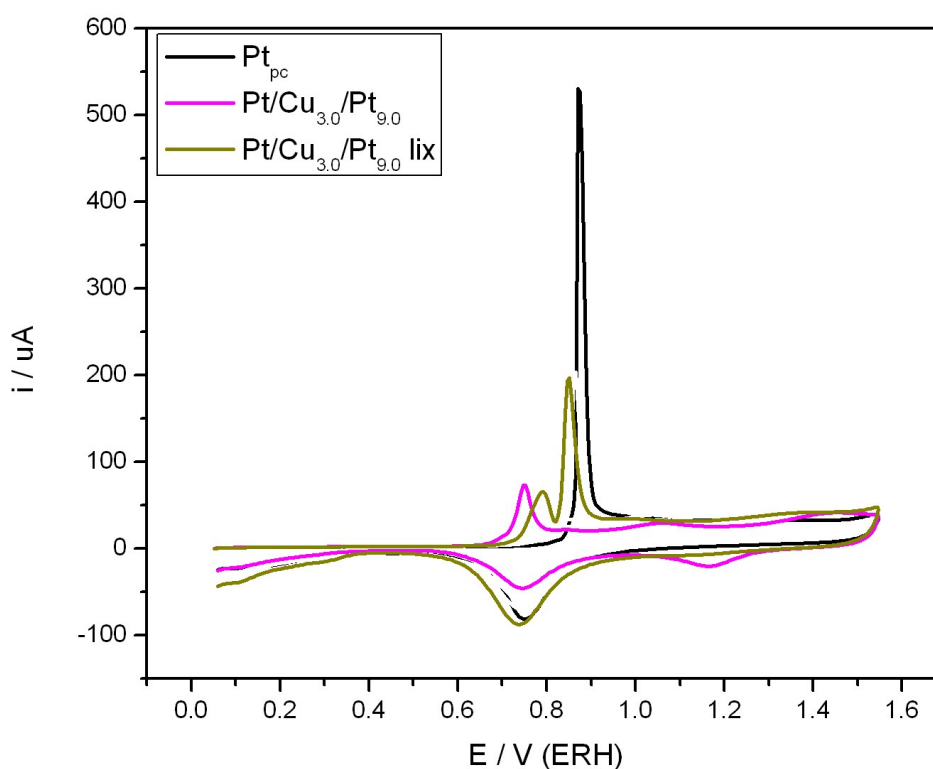


FIGURA 5.7 - *Stripping* de CO sobre os eletrodos $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Cu}_{3,0}/\text{Pt}_{9,0}$ antes, depois do teste de lixiviação (lix) e Pt_{pc} . $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. $T = 23^\circ\text{C}$.

Também pode estar ocorrendo o efeito do Mecanismo Bifuncional, onde

um sítio ativo da Pt situado ao lado de um metal oxifílico, como Cu, operam conjuntamente onde na Pt estão adsorvidos à espécie CO e no outro metal espécies O-H que reagem para formar o CO₂, produto final desta reação. Neurock *et al*⁴⁸ observaram esse efeito para para eletrodos de Pt_{66,7%}Ru_{33,3%} e a partir de cálculos teóricos representaram este mecanismo como mostrado na Figura 5.9.

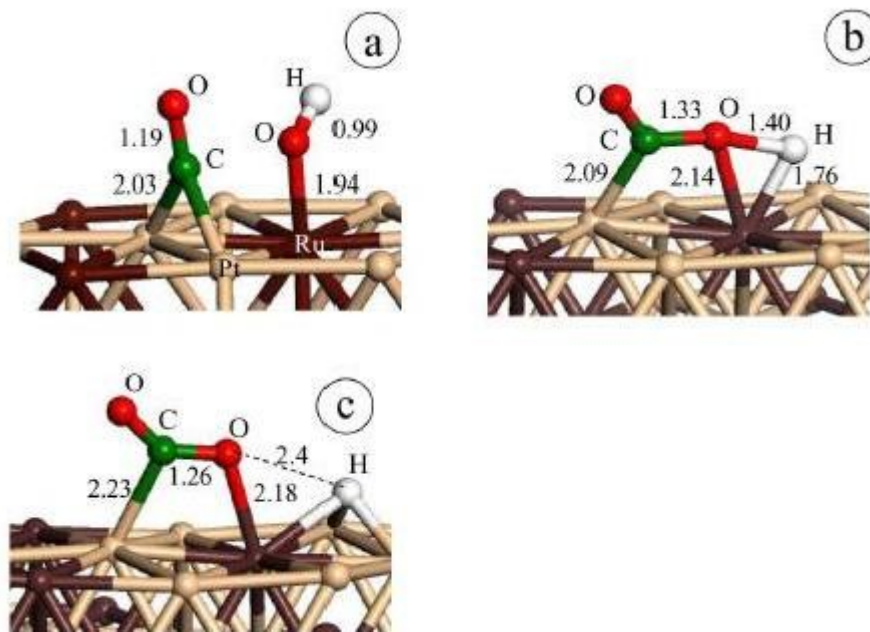


FIGURA 5.8 – Mecanismo Bifuncional mostrado por Neurock *et al* onde evidencia: a) espécies CO adsorvidas sobre Pt e OH sobre Ru, b) estado de transição e c) produtos finais, CO₂ e H⁴⁸.

Harrington *et al*⁸⁹ também mostraram o mecanismo bifuncional da reação entre CO e OH adsorvidos ambos sobre sítios ativos de Pt que seriam mais reativos em bordas das estruturas cristalinas na superfície do eletrodo. Bordas estas presentes em abundância em estruturas de grãos.

5.2.2 – Eletrooxidações de metanol

Foram realizadas eletrooxidações de metanol sobre os eletrodos contendo Cu e os voltamogramas são apresentados na Figura 5.10. Para melhor visualização dos resultados é mostrada apenas a varredura anódica da voltametria cíclica.

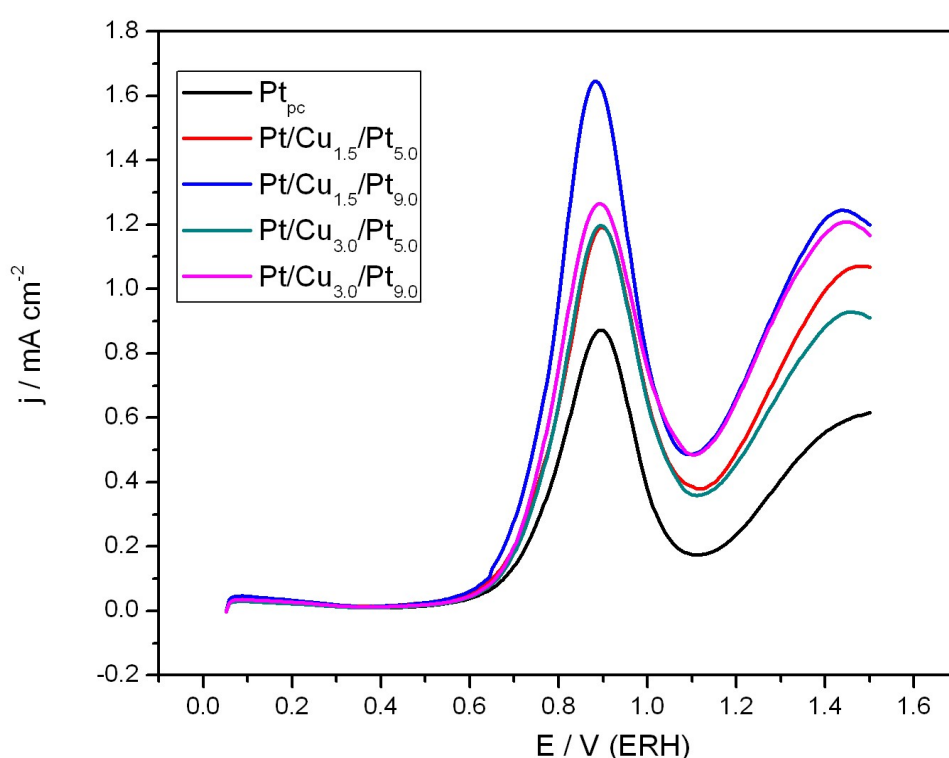


FIGURA 5.9 – Perfis voltamétricos para a eletrooxidação de 0,5 mol L⁻¹ MeOH sobre MM contendo Cu e Pt_{pc} em 0,1 mol L⁻¹ HClO₄. $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. $T = 23^{\circ}\text{C}$.

Podemos observar que os eletrodos contendo Cu obtiveram maior resposta eletrocatalítica quando comparado à Pt_{pc}, onde o eletrodo Pt_{pc}/Cu_{1,5}/Pt_{9,0} proporcionou um incremento na resposta de densidade de corrente de pico de 88%.

Uma vez que os depósitos não formaram monocamadas bem definidas e

não tiveram um comportamento de MM, não será possível uma análise estatística quanto às respostas do planejamento fatorial.

CAPITULO VI

6 - Conclusões

A partir dos estudos das MM contendo Ir pudemos constatar uma melhora na atividade eletrocatalíticas efetuando o depósito dos filmes nanométricas e que a MM $Pt_{pc}/Ir_{3,0}/Pt_{3,0}$ apresentou um incremento de 175% na densidade de corrente de pico na eletrooxidação de etilenoglicol e menor energia de ativação, na ordem de $26,2\text{kJ mol}^{-1}$.

Pelos estudos de FTIR *in situ* foi possível o monitoramento e análise quantitativa da produção de CO e CO₂ na eletrooxidação, onde houve um incremento de 255% na quantidade de espécies produzidas e uma antecipação de 100 mV do início da produção de CO₂, quando comparadas à Pt_{pc} .

Os principais efeitos que operam nestas MM contendo Ir são as modificações eletrônicas produzidas pelos depósitos de camadas alternadas, modificando a energia da banda d da Pt e assim diminuindo a energia de adsorção das espécies intermediárias na reação, evidenciadas pela integração das bandas obtidas pelo estudo de FTIR *in situ*.

Para os eletrodos contendo Cu, não foi possível obter estruturas compostas por multicamadas metálicas pela metodologia utilizada, apresentando a organização em grãos.

É certo que ao menos uma pequena parte dos átomos de cobre depositados tenha sido lixiviada da superfície do eletrodo, porém os grãos mistos apresentaram significativa modificação na eletrooxidação de CO e melhora da atividade eletrocatalítica, antecipando o processo em 200 mV. Na eletrooxidação do metanol também observou-se melhora na atividade e para o eletrodo $Pt_{pc}/Cu_{1,5}/Pt_{9,0}$ houve um incremento de 80% na densidade de corrente de pico. O Mecanismo Bifuncional e a alta irregularidade dos grãos desempenharam os principais papéis nos efeitos observados.

CAPÍTULO VII

7 - Referências Bibliográficas

1. HANSEN, L.; JOHNSON, D.; LACIS, A.; LEBEDEFF, S.; LEE, P.; RIND, D. & RUSSEL, G. “Climate impact of increasing atmospheric carbon dioxide”. *Science*, **213** : 957, 1981.
2. <http://sustainabledevelopment.un.org/>. Acessado em 12 de fevereiro de 2013.
3. RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J.G. & SWAIN, G.M. “Electrochemistry and the environment”. *J. Appl. Electrochem.*, **24** : 1077, 1994.
4. CHEN, G. “Electrochemical technologies in wastewater treatment”. *Sep. Purif. Methods*, **38** : 11, 2004.
5. SIRÉS, I. & BRILLAS, E. “Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review”. *Environment Int.*, **40** : 212, 2012.
6. DAGHRIR, R.; DROGUI, P. & ROBERT, D. “Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications”. *J. Photochem. Photobio., A: Chem.*, **238** : 41, 2012.
7. VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A. & GONZÁLEZ, E. R. “Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis”. *Quím. Nov. Esc.*, **15** : 28, 2002.
8. <http://worldwide.hyundai.com/WW/Innovation/Eco/ZeroEmissionVehicle/index.html>. Acessado em 16 de janeiro de 2013.
9. DILLON, R.; SRINIVASAN, S. & ANTONUCCI, V. “International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications”. *J. Power Sources*, **127** : 112, 2004.
10. VALDEZ, I. T. & NARAYAN, S.R. “High-energy portable fuel cell power sources”. *Electrochem. Soc. Interface*, **winter** : 40, 2008.
11. LIMA, R.B. de; PAGANIN, V.; IWASITA, T. & VIELSTICH, W. “On the electrocatalysis of ethylene glycol oxidation”. *Electrochim. Acta*, **49** : 85, 2003.
12. <http://www.biodiesel.org/what-is-biodiesel/biodiesel-fact-sheets>. Acessado em 15 de março de 2013.
13. SMITHA, B.; SRIDHAR, S. & KHAN, A. A. “Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review”. *J. Memb. Sci.*, **259** : 10, 2005.

14. SCHMIDT, T. J.; STAMENKOVIC, V.; ROSS, P. N. & MARKOVIC, N. M. "Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: a selective review". *Fuel Cells*, **1** : 105, 2001.
15. BEZERRA, C.W.B.; ZHANG, L.; LEE, K.; LIU, H.; MARQUES, E. P.; WANG, H. & ZHANG, J. "A review of Fe–N/C and Co–N/C catalysts for the oxygen reduction reaction". *Electrochim. Acta*, **53** : 4937, 2008.
16. WATANABE, M. & MOTOO, S. "Electrocatalysis by ad-atoms. PartIII. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms". *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **60** : 275, 1975.
17. LIU, H.; SONG, C.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; WANG, H. & WILKINSON, D. P. "A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell". *J. Power Sources*, **155** : 95, 2006.
18. ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C. & GONZALEZ, E. R. "The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals, the case of Pt–Co and –Ni alloy electrocatalysts for DMFCs: A short review". *Appl. Catal., B*, **63** : 137, 2006.
19. IWASITA, T. "Electrocatalysis of methanol oxidation". *Electrochim. Acta*, **47** : 3663, 2002.
20. WOLF, V. "Electrochemical energy conversion – methanol fuel cell as example". *J. Braz. Chem. Soc.*, **14** : 503, 2003.
21. BEDEN, B.; LAMY, C.; BEWICK, A. & KUNIMATSU, K. "Electrosorption of methanol on a platinum electrode. IR spectroscopic evidence for adsorbed CO species". *J. Electroanal. Chem.*, **121** : 343, 1981.
22. CHRISTENSEN, P. A.; HAMNETT, A. & TROUGHTON, G.L. "The role of morphology ii) the methanol electro-oxidation reaction". *J. Electroanal. Chem.*, **362** : 207, 1993.
23. IWASITA, T.; NART, F. C.; LOPEZ, B. & VIUTICH, W. "On the study of adsorbed species at platinum from methanol, formic acid and reduced carbon dioxide via in situ FT-ir spectroscopy". *Electrochim. Acta*, **37** : 2361, 1992.
24. LOPES, M. I. S.; BEDEN, B.; HAHN, F.; LÉGER, J. M. & LAMY, C. "On the nature of the adsorbates resulting from the chemisorption of methanol at a platinum electrode in acid medium". *J. Electroanal. Chem.*, **313** : 323, 1991.
25. WILHELM, S.; VIELSTICH, W. & IWASITA, T. "Direct proof of the hydrogen in the methanol adsorbate at platinum - an ECTDMS study". *J. Electroanal. Chem.*, **229** : 377, 1987.

26. WILHELM, S.; IWASITA, T. & VIELSTICH, W. "COH and CO as adsorbed intermediates during methanol oxidation on platinum". *J. Electroanal. Chem.*, **238** : 383, 1987.
27. VIELSTICH, W.; CHRISTENSEN, P. A.; WEEKS, S. A. & HAMNETT, A. "Evidence for COH as an adsorbed intermediate in the anodic oxidation of methanol by ECDTMS and SNIFTIRS". *J. Electroanal. Chem.*, **242** : 327, 1988.
28. WILLSAU, J.; WOLTER, O. & HEITBAUM, J. "On the nature of the adsorbate during methanol oxidation at platinum - a DEMS study". *J. Electroanal. Chem.*, **185** : 163, 1985.
29. IWASITA, T.; VIELSTICH, W. & SANTOS, E. "Identification of the adsorbate during methanol oxidation". *J. Electroanal. Chem.*, **229** : 367, 1987.
30. IWASITA, T. & VIELSTICH, W. "On-line mass spectroscopy of volatile products during methanol oxidation at platinum in acid solutions". *J. Electroanal. Chem.*, **201** : 403, 1986.
31. LAMY, C.; LIMA, A.; LeRHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C. & LÉGER, J. "Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)". *J. Power Sources*, **105** : 283, 2002.
32. DEMARCONNAY, L.; BRIMAUD, S.; COUTANCEAU, C. & LÉGER, J. "Ethylene glycol electrooxidation in alkaline medium at multi-metallic Pt based catalysts". *J. Electroanal. Chem.*, **601** : 169, 2007.
33. SANTOS, E. & GIORDANO, M.C. "Electrocatalytic oxidation of organic molecules in alkaline solutions - II. Electroadsorption and electrooxidation of ethylene glycol at platinum". *Electrochim. Acta*, **30** : 871, 1985.
34. CHRISTENSEN, P. A. & HAMNETT, A. "The oxidation of ethylene glycol at a platinum electrode in acid and base: An in situ FTIR study". *J. Electroanal. Chem.*, **260** : 347, 1989.
35. WANG, H.; ZHAO, Y.; JUSYS, Z. & BEHM, R. J. "Ethylene glycol electrooxidation on carbon supported Pt, PtRu and Pt₃Sn catalysts—A comparative DEMS study". *J. Power Sources*, **155**, 33, 2006.
36. HALSEID, M. C.; JUSYS, Z. & BEHM, R. J. "Electrooxidation of ethylene glycol on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperatures and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study". *J. Electroanal. Chem.*, **644** : 103, 2010.
37. KADIRGAN, F.; BOUHIER-CHARBONNIER, E.; LAMY, C.; LÉGER, J. & BEDEN, B. "Mechanistic study of the electrooxidation of ethylene glycol on gold and adatom-modified gold electrodes in alkaline medium". *J. Electroanal. Chem.*, **286**, 41, 1990.

38. WANG, H.; JUSYS, Z. & BEHM, R. J. "Adsorption and electrooxidation of ethylene glycol and its C2 oxidation products on a carbon-supported Pt catalyst: A quantitative DEMS study". *Electrochim. Acta*, **54** : 6484, 2009.
39. ORTS, J. M.; GÓMEZ, R.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. & CLAVILIER, J. "Potentiostatic charge displacement by exchanging adsorbed species on Pt(111) electrodes - Acidic electrolytes with specific anion adsorption". *Electrochim. Acta*, **39** : 1519, 1994.
40. DAHLSTRØM, P. K.; HARRINGTON, D. A. & SELAND, F. "Kinetic study of CO oxidation on clean and oxidized Pt". *Electrochim. Acta*, **82** : 550, 2012.
41. FELIU, J. M.; ORTS, J. M.; GÓMEZ, R.; ALDAZ, A. & CLAVILIER, J. "New information on the unusual adsorption states of Pt(111) in sulphuric acid solutions from potentiostatic adsorbate replacement by CO". *J. Electroanal. Chem.*, **372** : 265, 1994.
42. VILLEGAS, I. & WEAVER, M. J. "Nature of the atomic-scale restructuring of Pt(100) electrode surfaces as evidenced by in-situ scanning tunneling microscopy". *J. Electroanal. Chem.*, **373** : 245, 1994.
43. PASTOR, E.; RODRIGUEZ, J. L. & IWASITA, T. "A spectroscopic proof of a surface equilibrium between on top and bridge bonded CO at Pt(1 1 0) in acid solution". *Electrochem. Commun.*, **4** : 959, 2002.
44. TOKARZ, W.; SIWEK, H.; PIELA, P. & CZERWIŃSKI, A. "Electro-oxidation of methanol on Pt-Rh alloys". *Electrochim. Acta*, **52** : 5565, 2007.
45. COLMATI, F.; ANTOLINI, E. & GONZALEZ, E. R. "Ethanol oxidation on carbon supported Pt-Sn electrocatalysts prepared by reduction with formic acid". *J. Electrochem. Soc.*, **154** : B39, 2007.
46. JANSEEN, M. M. P. & MOOLHUYSEN, J. "Binary systems of platinum and a second metal as oxidation catalysts for methanol fuel cells". *Electrochim. Acta*, **21** : 869, 1976.
47. HABIBI, B.; POURNAGHI-AZAR, M. H.; ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H. & RAZMI, H. "Electrocatalytic oxidation of methanol on mono and bimetallic composite films: Pt and Pt-M (M=Ru, Ir and Sn) nano-particles in poly(o-aminophenol)". *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** : 2880, 2009.
48. DESAI, S. & NEUROCK, M. "A first principles analysis of CO oxidation over Pt and Pt_{66.7%}Ru_{33.3%} (111) surfaces". *Electrochim. Acta*, **4** : 3759, 2003.
49. WU, G.; LI, L. & XU, B.-Q. "Effect of electrochemical polarization of PtRu/C catalysts on methanol electrooxidation". *Electrochim. Acta*, **50** : 1,

2004.

50. AN, X.-S.; FAN, Y.-J.; CHEN, D.-J.; WANG, Q.; ZHOU, Z.-Y. & SUN, S.-G. "Enhanced activity of rare earth doped PtRu/C catalysts for methanol electro-oxidation". *Electrochim. Acta*, **56** : 8912, 2011.
51. CAMARA, G. A.; LIMA, R. B. de & IWASITA, T. "The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy". *J. Electroanal. Chem.*, **585** : 128, 2005.
52. PANJA, C.; SALIBA, N. & KOEL, B. E. "Adsorption of methanol, ethanol and water on well-characterized Pt-Sn surface alloys". *Surf. Sci.*, **395** : 248, 1998.
53. PURGATO, F. L. S.; OLIVI, P.; LÉGER, J.; ANDRADE, A. R.; GONZALEZ, E. R.; LAMY, C. & KOKOH, K. B. "Activity of platinum-tin catalysts prepared by the Pechini-Adams method for the electrooxidation of ethanol". *J. Electroanal. Chem.*, **628** : 81-89, 2009.
54. ALMEIDA, T. S.; PALMA, L. M.; LEONELLO, P. H.; MORAIS, C. & KOKOH, K. B. "An optimization study of PtSn/C catalysts applied to direct ethanol fuel cell: Effect of the preparation method on the electrocatalytic activity of the catalysts". *J. Power Sources*, **215** : 53, 2012.
55. RIBEIRO, J.; ANJOS, D. M.; KOKOH, K. B.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.; OLIVI, P.; ANDRADE, A. R. & TREMILIOSI-FILHO, G. "Carbon-supported ternary PtSnIr catalysts for direct ethanol fuel cell". *Electrochim. Acta*, **52** : 6997, 2007.
56. KOWAL, A.; LI, M.; SHAO, M.; SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.; ZHANG, J.; MARINKOVIC, N. S.; LIU, P.; FRENKEL, A. I. & ADZIC, R. R. "Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂". *Nature Materials*, **8** : 325, 2009.
57. GARCÍA, G.; TSIIOUVARAS, N.; PASTOR, E.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. & MARTÍNEZ-HUERTA, M. V. "Ethanol oxidation on PtRuMo/C catalysts: In situ FTIR spectroscopy and DEMS studies". *Int. J. Hydrogen Energy*, **7** : 7131, 2011.
58. LIU, P.; LOGADOTTIR, A. & NORSKOV, J. K. "Modeling the electro-oxidation of CO and H₂/CO on Pt, Ru, PtRu and Pt₃Sn". *Electrochim. Acta*, **48** : 3731, 2003.
59. JACOBSEN, J.; JACOBSEN, K. W. & NORSKOV, J. K. "Island shapes in homoepitaxial growth of Pt(111)". *Surf. Sci.*, **359** : 37, 1996.
60. BARTHÉLÉMY, A.; CROS, V.; DUVAIL, J. L.; FERT, A.; MOREL, R.; PARENT, F.; PETROFF, F. & STEREN, L. B. "Giant magnetoresistance in magnetic nanostructures". *NanoStruct. Mater.*, **6**,: 217, 1995.
61. FERT, A.; GRUNBERG, P.; BARTHÉLÉMY, A.; PETROFF, F. & ZINN, W.

- “Layered magnetic structures: interlayer exchange coupling and giant magnetoresistance”. *J. Magn. Magn. Mater.*, **140**, 1, 1995.
62. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2007/ Acessado em 10 de janeiro de 2013.
63. BARTHÉLÉMY, A.; FERT, A.; CONTOUR, J.-P.; BOWEN, M.; CROS, V.; TERESA, J. M.; HAMZIC, A.; FAINI, J. C.; GEORGE, J. M.; GROLLIER, J.; MONTAIGNE, F.; PAILLOUX, F.; PETROFF, F. & VOUILLE, C. “Magnetoresistance and spin electronics”. *J. Magn. Magn. Mater.*, **245** : 68, 2002.
64. TAHILIANI, M. P. & CHIPLUNKAR, N. N. “A review of spintronics based data storage”. *Computer*, **2** : 12, 1998.
65. OLIVEIRA, R. T. S.; SANTOS, M. C.; MARCUSSI, B. G.; NASCENTE, P. A. P.; BULHÕES, L. O. S. & PEREIRA, E. C. “The use of a metallic bilayer for the oxidation of small organic molecules”. *J. Electroanal. Chem.*, **575** : 177, 2005.
66. LEMOS, S.G.; OLIVEIRA, R. T. S.; SANTOS, M. C.; NASCENTE, P. A. P.; BULHÕES, L. O. S. & PEREIRA, E. C. “Electrocatalysis of methanol, ethanol and formic acid using a Ru/Pt metallic bilayer”. *J. Power Sources*, **163** : 695, 2007.
67. OLIVEIRA, R. T. S.; SANTOS, M. C.; MARCUSSI, B. G.; TANIMOTO, S. T.; BULHÕES, L. O. S. & PEREIRA, E. C. “Ethanol oxidation using a metallic bilayer Rh/Pt deposited over Pt as electrocatalyst”. *J. Power Sources*, **157** : 212, 2006.
68. FREITAS, R. G.; ANTUNES, E. P. & PEREIRA, E. C. “CO and methanol electrooxidation on Pt/Ir/Pt multilayers electrodes”. *Electrochim. Acta*, **54** : 1999, 2009.
69. FREITAS, R. G. & PEREIRA, E. C. “Giant multilayer electrocatalytic effect investigation on Pt/Bi/Pt nanostructured electrodes towards CO and methanol electrooxidation”. *Electrochim. Acta*, **55** : 7622, 2010.
70. FREITAS, R. G.; PEREIRA, E. C. & CHRISTENSEN, P. A. “The selective oxidation of ethanol to CO₂ at Pt_{pc}/Ir/Pt metallic multilayer nanostructured electrodes”. *Electrochem. Commun.*, **13** : 1147, 2011.
71. KIBLER, L. A.; EL-AZIZ, A. M.; HOYER, R. & KOLB, D. M. “Tuning reaction rates by lateral strain in a palladium monolayer”. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** : 2080, 2005.
72. YOO, S. & PARK, S. “Electrocatalytic applications of a vertical Au nanorod array using ultrathin Pt/Ru/Pt layer-by-layer coatings”. *Electrochim. Acta*, **53** : 3656, 2008.
73. EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; MIWA, D.; MACHADO,

- S. A. S. & AVACA, L. A. "Effect of the catalyst composition in the $Pt_x(Ru-Ir)_{1-x}/C$ system on the electro-oxidation of methanol in acid media". *J. Power Sources*, **179** : 42, 2008.
74. SHAO, M.; SASAKI, K.; MARINKOVIC, N. S.; ZHANG, L. & ADZIC, R. R. "Synthesis and characterization of platinum monolayer oxygen-reduction electrocatalysts with Co-Pd core-shell nanoparticle supports". *Electrochem. Commun.*, **9** : 2848, 2007.
75. http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy Acessado em 26 de março de 2013.
76. HO, F. C.; CONWAY, B. E. & ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H. "Effects of anions on the reflection spectroscopic behavior of the multiples states of H chemisorption af platinum electrodes". *Surf. Sci.*, **81** : 125, 1979.
77. TILAK, B. V.; CONWAY, B. E. & ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H. "The real condition of oxidized Pt electrodes". *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **48** : 1, 1973.
78. DARRICK, V. E. & HARRINGTON, D. A. "Platinum oxide growth kinetics for cyclic voltammetry". *J. Electroanal. Chem.*, **335** : 19, 1992.
79. JERKIEWICZ, G. "Electrochemical hydrogen adsorption and absorption. Part 1: under-potential deposition of hydrogen". *Electroanalysis*, **1** : 179, 2010.
80. SANTOS, V. P. & TREMILIOSI-FILHO, G. "Correlação entre a estrutura atômica e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110)". *Quim. Nova*, **24** : 856, 2001.
81. TRASATTI, S. & PETRII, O. A. "Real surface area measurements in electrochemistry". *J. Electroanal. Chem.*, **321** : 353, 1992.
82. http://www.webelements.com/crystal_structure.html. Acessado em 28 de março de 2013.
83. YANG, L.X.; ALLEN, R. G.; SCOTT, K.; CHRISTENSEN, P. A. & ROY, S. "A study of $PtRuO_2$ catalysts thermally formed on titanium mesh for methanol oxidation". *Electrochim. Acta*, **50** : 1217, 2005.
84. BATISTA, E. A.; HOSTER, H. & IWASITA, T. "Analysis of FTIRS data and thermal effects during methanol oxidation on UHV-cleaned PtRu alloys". *J. Electroanal. Chem.*, **554** : 265, 2003.
85. LEE, Y.-K.; LEE, W.-S. & SEO, Y.-J. "Electrochemical surface evaluation of copper by using a cyclic voltammetry method in a $NaNO_3$ electrolyte for ECMP applications". *J. Korean Phys. Soc.*, **53** : 2485, 2008.
86. DEUTSCHER, R. L. & WOODS, R. "Characterization of oxide layers on

- copper by linear potential sweep voltammetry”. *J. Appl. Electrochem.*, **16** : 413, 1986.
87. ZHANG, X.; LI, D.; DONG, D.; WANG, H. & WEBLEY, P. A. “One-step fabrication of ordered Pt–Cu alloy nanotube arrays for ethanol electrooxidation”. *Mater. Lett.*, **64** : 1169, 2011.
88. MAILLARD, F.; SAVINOVA, E. R. & STIMMING, U. “CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: Further insights into the particle size effects”. *J. Electroanal. Chem.*, **599** : 221, 2007.
89. SELAND, F.; TUNOLD, R. & HARRINGTON, D. A. “Impedance study of formic acid oxidation on platinum electrodes”. *Electrochim. Acta*, **53** : 6851, 2008.