

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

**“ESTUDO DA ELETROXIDAÇÃO DE CO E METANOL
SOBRE ELETRODOS MULTICAMADAS METÁLICAS
Pt_{pc}/Rh/Pt”**

Camila Daiane Ferreira da Silva*

Orientador: Prof. Dr. Ernesto C. Pereira
*Bolsista FAPESP

**São Carlos - SP
2014**

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

**“ESTUDO DA ELETROXIDAÇÃO DE CO E METANOL
SOBRE ELETRODOS MULTICAMADAS METÁLICAS
Pt_{pc}/Rh/Pt”**

Camila Daiane Ferreira da Silva*

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

Orientador: Prof. Dr. Ernesto C. Pereira
*Bolsista FAPESP

**São Carlos - SP
2014**

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

S586ee Silva, Camila Daiane Ferreira da.
Estudo da eletroxidação de CO e metanol sobre eletrodos multicamadas metálicas Pt_{pc}/Rh/Pt / Camila Daiane Ferreira da Silva. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
64 f.

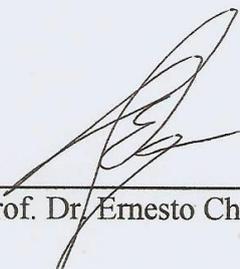
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Eletrocatalise. 2. Multicamadas metálicas. 3. Eletrodos nanoestruturados. 4. Eletrooxidação de metanol. 5. Eletrooxidação de monóxido de carbono. I. Título.

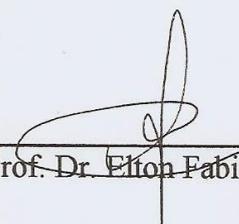
CDD: 541.395 (20ª)

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

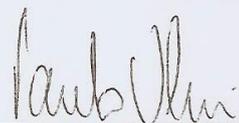
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico da candidata Camila Daiane Ferreira da Silva, realizada em 28 de julho de 2014:



Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza



Prof. Dr. Elton Fabiano Sitta



Prof. Dr. Paulo Olivi

"O mundo é como um espelho que devolve a cada pessoa o reflexo de seus próprios pensamentos. A maneira como você encara a vida é que faz toda diferença."

Luis Fernando Veríssimo

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmãos por me apoiarem em toda a minha formação e por entenderem a minha ausência.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira pela orientação e contribuição na minha formação, pela confiança e conselhos.

Ao Renato pela grande ajuda, discussões e sugestões que muito contribuíram desde minha iniciação científica.

Aos amigos do laboratório: Wânia, Alex, Lorena, Roger, Rodrigo, Emerson, Eduardo, Manu, Roberto, Willian, Paola, Murilo, Lázaro, Bruna, Marina, Aloadir, Bruno, Pilão, Gustavo, Ângelo, Guilherme, Fernando e Mariana, por todo o apoio, pelas conversas e pelos cafés.

Aos amigos de Sanca: Renata, Milli, Bia, Guerra, Vitão, Vinnie, Naihara.

A Aline, Miriam, Dri, Rebecca e Mônica pela amizade, pelas longas conversas e apoio nos momentos mais difíceis.

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

Às secretarias da pós, sempre dispostas a ajudar.

Aos técnicos Ademir e Adilson, por auxiliar no que fosse necessário para a realização deste trabalho.

À FAPESP pela bolsa concedida.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1: Níveis e variáveis estudadas no planejamento fatorial 2^2 para a obtenção das heteroestruturas.....	29
Tabela 4.2: Efeitos principais e de interação das respostas obtidas para o planejamento fatorial 2^2 para $Pt_{pc}/Rh/Pt$	35
Tabela 4.3: Valores das densidades de correntes no tempo de 1200 segundos.	37
Tabela 4.4: Carga de integração dos picos da eletroxidação do monóxido de carbono.....	39
Tabela 4.5: Valores das densidades de correntes no tempo de 1200 segundos.	45
Tabela 4.6: Carga de integração dos picos da eletroxidação do monóxido de carbono.....	47
Tabela 4.7: Valores numéricos extraídos das simulações para o circuito proposto em $E = 0,6$ V.	50
Tabela 4.8: Valores numéricos extraídos das simulações para o circuito proposto em $E = 0,8$ V.	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Representação esquemática de mono e multicamadas. A modulação Λ é a espessura de uma bicamada. As camadas individuais não são necessariamente iguais no decorrer da estrutura periódica.....	4
Figura 1.2: Modelo de retro-doação para a oxidação do monóxido de carbono.	8
Figura 1.3: Representação simplificada do mecanismo de eletroxidação do metanol sobre platina em meio ácido.....	13
Figura 3.1: Foto da célula eletroquímica utilizada	18
Figura 4.1: Voltametria cíclica da Pt_{pc} entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V em solução de $HClO_4$ 0,1 M. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$	22
Figura 4.2: Voltametria cíclica da Pt_{pc} entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V em solução de $HClO_4$ 0,1 M. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$	23
Figura 4.3: Cronoamperograma para a eletrodeposição de Rh sobre Pt_{pc} utilizando-se o potencial constante de 0,05 V por 1800 s.....	26
Figura 4.4: Voltametrias cíclicas da Pt_{pc} , Pt_{pc}/Rh entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V em solução de $HClO_4$ 0,1 M. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$	26
Figura 4.5: Cronoamperograma para a eletrodeposição de Pt sobre Pt_{pc}/Rh utilizando-se o potencial constante de 0,05 V por 20 s.	28
Figura 4.6: Voltametrias cíclicas da Pt_{pc} , Pt_{pc}/Rh e $Pt_{pc}/Rh/Pt$ entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V em solução de $HClO_4$ 0,1 M. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$	28
Figura 4.7: Voltametrias cíclicas da eletroxidação do metanol 0,5 M em $HClO_4$ 0,1 M. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$	30
Figura 4.8: Início do processo da eletroxidação do metanol 0,5 M em $HClO_4$ 0,1 M sobre Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Rh/Pt$ e perfil voltamétrico da varredura anódica. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$	31
Figura 4.9: Perfil voltamétrico normalizado da eletroxidação do metanol 0,5 M em $HClO_4$ 0,1 M sobre Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Rh/Pt$. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$	33
Figura 4.10: Derivada da corrente em função do potencial dos voltamogramas lineares da Pt_{pc} e das estruturas $Pt_{pc}/Rh/Pt$	34
Figura 4.11: Representação das respostas obtidas no planejamento fatorial 2^2 para multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Rh/Pt$	35
Figura 4.12: Cronoamperometrias de eletroxidação do metanol 0,5 M em $HClO_4$ 0,1 M por 1200 s nos eletrodos Pt_{pc} , $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ e $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{1,0}$. $E = 0,6 \text{ V}$	36
Figura 4.13: Voltametria de eletroxidação da monocamada de CO sobre Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Rh/Pt$. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$	38
Figura 4.14: Voltametrias cíclicas da Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Pt_{1,0}$ entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V em solução de $HClO_4$ 0,1 M. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$	40
Figura 4.15: Voltametrias Cíclicas da eletroxidação do metanol 0,5M em $HClO_4$ 0,1M sobre Pt_{pc} e $Pt/Pt_{1,0}$. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$	42

Figura 4.16: Perfil voltamétrico normalizado da eletroxidação do metanol 0,5 M em HClO ₄ 0,1 M sobre Pt _{pc} e Pt _{pc} /Pt _{1,0} . $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. T = 25° C.	43
Figura 4.17: Derivada da corrente em função do potencial dos voltamogramas lineares da Pt _{pc} e da estrutura Pt _{pc} /Pt _{1,0}	44
Figura 4.18: Cronoamperometrias de eletroxidação do metanol 0,5 M em HClO ₄ 0,1 M por 1200 s nos eletrodos Pt _{pc} e Pt _{pc} /Pt _{1,0} . E = 0,6 V.	45
Figura 4.19: Voltametria de eletroxidação da monocamada de CO sobre Pt _{pc} e Pt _{pc} /Pt _{1,0} . $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$	46
Figura 4.20: Espectros de Nyquist obtidos em vários potenciais de eletroxidação do metanol 0,5 M em HClO ₄ 0,1 M.	48
Figura 4.21: Espectros de Nyquist obtidos para Pt _{pc} e multicamadas Pt _{pc} /Rh _{2,0} /Pt _{1,0} , Pt _{pc} /Rh _{5,0} /Pt _{2,0} , Pt _{pc} /Rh _{5,0} /Pt _{1,0} e Pt _{pc} /Rh _{5,0} /Pt _{2,0} . E = 0,6 V. Metanol 0,5 M em HClO ₄ 0,1M.	49
Figura 4.22: Circuito equivalente proposto para a elucidação dos processos interfaciais no potencial de 0,6 V sobre Pt _{pc} e multicamadas Pt _{pc} /Rh/Pt, utilizando metanol 0,5 M em HClO ₄ 0,1M.	50
Figura 4.23: Circuito equivalente proposto para a elucidação dos processos interfaciais no potencial de 0,8 V sobre Pt _{pc} e multicamadas Pt _{pc} /Rh/Pt, utilizando metanol 0,5 M em HClO ₄ 0,1M.	51
Figura 4.24: Espectros de Nyquist obtidos para Pt _{pc} e multicamadas Pt _{pc} /Rh _{2,0} /Pt _{1,0} , Pt _{pc} /Rh _{5,0} /Pt _{2,0} , Pt _{pc} /Rh _{5,0} /Pt _{1,0} e Pt _{pc} /Rh _{5,0} /Pt _{2,0} . E = 0,8 V. Metanol 0,5 M em HClO ₄ 0,1M.	51
Figura 4.25: Espectros de Nyquist obtidos para Pt _{pc} e multicamadas Pt _{pc} /Rh _{2,0} /Pt _{1,0} , Pt _{pc} /Rh _{5,0} /Pt _{2,0} , Pt _{pc} /Rh _{5,0} /Pt _{1,0} e Pt _{pc} /Rh _{5,0} /Pt _{2,0} . E = 1,0 V. Metanol 0,5 M em HClO ₄ 0,1M.	55

RESUMO

“ESTUDO DA ELETROOXIDAÇÃO DE CO E METANOL SOBRE ELETRODOS MULTICAMADAS METÁLICAS $Pt_{pc}/Rh/Pt$ ”

A célula à combustível é uma das alternativas mais estudadas nos últimos anos para a conversão de energia. Um dos problemas deste tipo de dispositivo está na escolha do material do ânodo e no combustível utilizado. Desta forma, diferentes materiais têm sido propostos além dos metais puros, como ligas e multicamadas metálicas, e a célula de conversão direta utilizando pequenas moléculas orgânicas tem recebido especial atenção.

Neste trabalho foi desenvolvida a multicamada metálica $Pt_{pc}/Rh/Pt$ para a eletroxidação de metanol e monóxido de carbono. A técnica utilizada para a caracterização dos eletrodos produzidos e também para o estudo da eletroxidação de metanol e monóxido de carbono foi a voltametria cíclica. Além disso, foi utilizada a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) para a caracterização do processo de oxidação do metanol sobre essas multicamadas.

Para a eletroxidação do metanol, foi observado que o processo é iniciado em potenciais mais negativos sobre $Pt_{pc}/Rh/Pt$ e os valores de densidade de corrente aumentaram 283% sobre $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ em relação à Pt_{pc} . Dados de EIS indicaram uma menor resistência à transferência de carga nas reações realizadas sobre as multicamadas. Para a eletroxidação do monóxido de carbono, foi observado que todos os eletrodos apresentaram maior densidade de corrente que a Pt_{pc} .

ABSTRACT

“STUDY OF ELECTROXIDATION OF CO AND METHANOL ON METALLIC MULTILAYERS Pt_{pc}/Rh/Pt”

Fuel cell is an alternative studied in recent years for energy conversion. A problem of this type of device is the choice of anode material and fuel used. Thus, different materials have been proposed besides the pure metals, such as alloys and metallic multilayers, and the direct conversion cell using small organic molecules has received particular attention.

In this work we developed metallic multilayer Pt_{pc}/Rh/Pt materials for the electrooxidation of methanol and carbon monoxide. The technique used for the characterization of the electrodes and also to study the electrooxidation of methanol and carbon monoxide was cyclic voltammetry. In addition, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used in order to characterize the oxidation of methanol on these multilayers.

The methanol electrooxidation showed an onset potential shifted towards more negative potentials over Pt_{pc}/Rh/Pt and the peak current density increased about 283% over Pt_{pc}/Rh_{2.0}/Pt_{1.0} compared to Pt_{pc}. EIS data indicated a lower resistance to charge transfer in the reactions performed on multilayers. Carbon monoxide electrooxidation showed a higher current density for all multilayers electrodes when compared to Pt_{pc}.

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	1
2.	Objetivos	17
3.	Parte Experimental.....	18
3.1.	Célula eletroquímica	18
3.2.	Eletrodos	18
3.3.	Soluções	19
3.4.	Equipamentos	19
3.5.	Metodologia	19
3.5.1.	Limpeza do eletrodo de trabalho e da célula eletroquímica e preparação do ERH	19
3.5.2.	Eletrodeposição das bicamadas	20
3.5.3.	Caracterização dos filmes preparados	20
3.5.4.	Eletroxidação de metanol.....	21
3.5.5.	Eletroxidação de monóxido de carbono	21
4.	Resultados e Discussão	22
4.1.	Preparação das multicamadas metálicas Pt _{pc} /Rh/Pt.....	22
4.2.	Estudo da oxidação das diferentes moléculas orgânicas pequenas.....	29
4.2.1.	Voltametrias Cíclicas de Eletroxidação do Metanol.....	30
4.2.2.	Cronoamperometrias de Oxidação do Metanol.....	36
4.2.3.	Voltametrias Cíclicas de Eletroxidação de CO.....	38
4.3.	Preparação da estrutura Pt/Pt _{MM}	40
4.4.	Estudo da oxidação das diferentes moléculas orgânicas sobre Pt/Pt _{MM}	41
4.4.1.	Voltametrias Cíclicas de Eletroxidação do Metanol.....	41
4.4.2.	Cronoamperometrias de Oxidação do Metanol.....	44
4.4.3.	Voltametrias Cíclicas de Eletroxidação de CO.....	46
4.5.	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	47
5.	Conclusões.....	57
6.	Referências Bibliográficas	59

CAPÍTULO I

1. Introdução

No atual contexto mundial, a preocupação devido a danos à natureza e esgotamento de fontes não renováveis de energia vem impulsionando estudos que viabilizem o uso de estratégias energéticas menos poluentes, uma vez que a fonte de energia mais amplamente utilizada é derivada de combustíveis fósseis, tais como petróleo, carvão e gás natural. O uso destes combustíveis para geração de energia é uma das maiores preocupações atuais, visto que um grande volume de poluentes são co-produzidos, como CO, CO₂ e SO₂. Dessa maneira, o desenvolvimento de um sistema que gere energia “limpa” ou ao menos “quase limpa”, e que use combustíveis oriundos da biomassa vem se tornando interessante [1]. Neste sentido, um dos dispositivos eletroquímicos que tem sido estudado com essa finalidade são as células à combustível, que tem como produto final a energia elétrica. Na sua construção e utilização torna-se importante a investigação de novos materiais, pois no seu uso ocorrem reações de oxidação e de redução em suas superfícies.

A utilização de superfícies eletródicas como catalisadores de reações de oxiredução compreende uma importante área da eletroquímica denominada eletrocatalise. Essas superfícies devem atuar como catalisadores eficientes na transferência eletrônica nessas reações, diminuindo o sobrepotencial necessário para que as mesmas ocorram. O material do eletrodo pode ser modificado com substâncias específicas que possibilitem a diminuição na energia necessária para a transferência de elétrons durante a reação ou para reduzir o envenenamento por intermediários adsorvidos, quando um catalisador não atua com eficiência para uma determinada reação[2].

Atualmente, existe um enorme interesse no desenvolvimento de eletrocatalisadores, propostos utilizando diversos materiais de eletrodo como, por exemplo, metais nobres, óxidos metálicos e polímeros condutores, que

atuem na oxidação de pequenas moléculas orgânicas, como metanol e etanol, devido à necessidade de se encontrar substâncias que possam substituir o hidrogênio gasoso utilizado como combustível nas células à combustível.

Estes dispositivos, células à combustível, são aqueles que convertem energia química em elétrica, nos quais os reagentes estão armazenados externamente. Desta forma, a energia elétrica é produzida à medida que os reagentes são introduzidos no sistema, sendo o combustível oxidado de forma contínua no ânodo, enquanto oxigênio é reduzido no cátodo. A circulação de elétrons através do circuito externo permite que se complete a reação e que o trabalho elétrico seja produzido[3].

Um fator importante a ser considerado na construção destas células é a natureza dos materiais que constituem seus eletrodos, pois é na superfície dos mesmos que as reações eletroquímicas ocorrem. Assim, estes devem apresentar uma alta atividade eletrocatalítica, favorecendo a cinética das reações eletroquímicas parciais, e serem estáveis nas condições de operação[3]. O material mais estudado para a construção de ânodos e cátodos destas células, que operam a baixas temperaturas, é a platina. A principal vantagem deste metal é que o mesmo é nobre e, portanto, apresenta estabilidade em diversos meios eletrolíticos. Além disso, possui alta capacidade de adsorção de espécies orgânicas e inorgânicas[4].

Devido à simplicidade da célula e resíduos gerados, o combustível mais interessante seria o hidrogênio. Por outro lado, este material apresenta problemas relacionados ao seu armazenamento, manuseio e distribuição, devido a sua alta inflamabilidade. Desta forma, combustíveis alternativos têm sido estudados para viabilizar a utilização segura destes dispositivos em larga escala. Neste sentido, uma vez que a oxidação completa do metanol envolve a transferência de seis elétrons e devido ao fato do metanol apresentar alta solubilidade em água, considerável densidade de energia (6 kWh/kg) e eficiência teórica de energia reversível de 96,7% (que é muito maior que a dos

combustíveis fósseis clássicos), o uso deste álcool como combustível tem sido proposto[5][6]. No entanto, deve-se considerar que o metanol apresenta considerável poder de toxicidade.

Por outro lado, um dos obstáculos encontrados para sua utilização em células a combustível é a necessidade de se empregar eletrodos constituídos por metais nobres e suas ligas, principalmente aquelas baseadas em platina[7]. Neste caso, ocorre uma perda gradativa da atividade desses eletrodos devido à adsorção de espécies intermediárias formadas durante a oxidação deste álcool e da formação de produtos parcialmente oxidados, e deve-se ainda considerar o custo do metal. Um exemplo de intermediário formado é o CO que provoca uma rápida desativação do catalisador pela sua adsorção[8]. Este intermediário está presente como contaminante quando este provém da reforma de hidrocarbonetos, ou mesmo proveniente da desidrogenação direta do metanol na superfície do eletrodo. Devido à forte interação com a platina, as moléculas de CO adsorvidas bloqueiam os sítios ativos, fazendo com que a eficiência das células à combustível diminua.

Assim, além dos metais puros, diferentes materiais, como ligas e, mais recentemente, multicamadas metálicas, têm sido propostos para aplicações na área da eletrocatalise para a oxidação de alcoóis.

Dentro deste contexto, esta dissertação se propõe a estudar a preparação e caracterização de multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Rh/Pt$ e caracterizar algumas de suas propriedades eletroquímicas.

Neste sentido, a continuação deste capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre o assunto. O capítulo II traz os objetivos do trabalho de forma sucinta.

O capítulo III descreve o aparato e o procedimento experimental utilizado.

O capítulo IV apresenta e discute os resultados obtidos, e o capítulo V descreve as principais conclusões.

Finalmente, o capítulo VI apresenta as referências bibliográficas citadas ao longo da dissertação.

1.1. Multicamadas metálicas

As monocamadas (ML) e multicamadas metálicas (MM) são especialmente estudadas para aplicações em diferentes tipos de dispositivos, uma vez que sua dimensão de confinamento (espessura de cada camada) pode ser limitada a poucos nanômetros. Uma representação esquemática de uma multicamada metálica é apresentada na Figura 1.1.

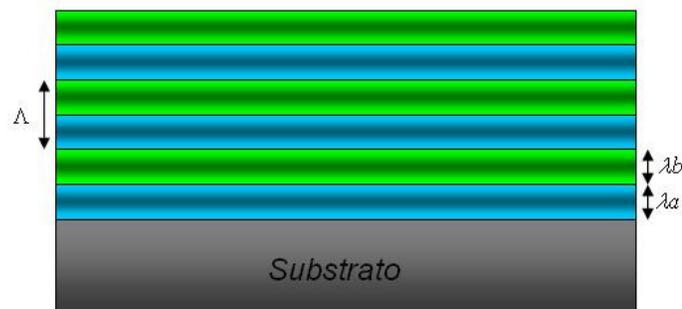


Figura 1.1: Representação esquemática de mono e multicamadas. A modulação Λ é a espessura de uma bicamada. As camadas individuais não são necessariamente iguais no decorrer da estrutura periódica

Dentro deste contexto, as multicamadas metálicas são um tipo particular de materiais nas quais ocorre um coerente empilhamento de planos cristalinos e espessura das camadas (λ), composição ou ambos[9][10]. Estas estruturas foram produzidas pela primeira vez por Blum em 1921 pela deposição alternada de camadas de Cu e Ni utilizando o método de dois banhos eletroquímicos[11]. Naquela ocasião, os autores não se preocuparam em limitar a dimensão de cada camada e estas possuíam aproximadamente 24 μm de espessura. Ainda assim, as propriedades destes filmes eram diferentes em relação aos metais puros e suas ligas. Um avanço sobre esta metodologia foi a utilização de um único banho de deposição para produzir multicamadas de Cu e Bi por Brenner[12], a qual foi proposta cerca de 40 anos depois do trabalho pioneiro de Blum. Vários anos

depois, em 1987, *Cohen et al.* produziram multicamadas de Ag e Pd por pulso de corrente ou potencial em banho simples[13]. Os trabalhos descritos até aqui foram importantes, pois usavam uma metodologia eletroquímica para produzir multicamadas metálicas. Entretanto, muitas outras técnicas tem sido utilizadas para sintetizar este tipo de material. Estas técnicas não são descritas aqui, por não terem sido utilizadas neste trabalho.

Dentre os processos químicos e físicos mais utilizados para confecção de multicamadas (sublimação, aglomeração e deposição química ou eletroquímica), a deposição eletroquímica, mais conhecida como eletrodeposição, é considerada o processo mais barato para a deposição de filmes finos de metais ou de ligas. É um processo que apresenta algumas vantagens em relação a outras técnicas, podendo-se citar o preço, o fato dos equipamentos serem comparativamente simples e baratos, utilizar temperatura ambiente e ainda apresentar a possibilidade de se controlar a espessura, sendo ainda importante frisar que é possível obter morfologias, microestruturas e composições que podem ser controladamente modificadas. É importante ainda considerar a versatilidade deste processo, uma vez que têm sido eletrodepositados, a partir de soluções aquosas, co-depósitos de dois ou mais metais sendo possível obter vários tipos diferentes de estruturas, dos quais um grande número tem sido investigado.

Este processo ocorre pela redução de um íon metálico sobre a superfície de um eletrodo sólido imerso em uma solução eletrolítica apropriada. A incorporação destas espécies reduzidas leva a formação de camadas superficiais, resultando em filmes metálicos aderentes que podem adquirir propriedades e dimensões diferentes daquelas do metal base[14]. Devido à complexidade associada ao processo de eletrodeposição é necessário entender as diferentes etapas que podem estar presentes, envolvendo a determinação das etapas atômicas elementares e os fenômenos relacionados à nucleação e crescimento. As etapas envolvidas, na eletrodeposição de um íon metálico presente na solução até a interface eletrodo/solução, são as seguintes[14]:

1. Difusão dos íons do seio da solução até a camada difusa;
2. Passagem dos íons através da camada difusa e dessolvatação parcial;
3. Adsorção dos íons parcialmente solvatados na superfície do substrato com a formação de ad-íons ou ad-átomos e difusão destes na superfície para sítios de menor energia;
4. Dessolvatação completa, redução e nucleação destes átomos em sítios apropriados.

O processo de deposição é influenciado por inúmeros parâmetros, sendo alguns deles interação depósito-substrato, estrutura e orientação cristalográfica do substrato e pré-tratamento do substrato. Além disso, o processo também é modificado pela densidade de corrente ou potencial de eletrodo aplicado durante a reação, pelas características do adsorbato, pela composição do eletrólito, pelo controle do fenômeno de transporte de massa e, finalmente, pela temperatura.

Embora muitos materiais tenham sido estudados como eletrocatalisadores, poucos estudos envolvendo metais formados por diversas camadas alternadas de metais puros ou ligas foram usados para esta finalidade. Em consequência, podem surgir, portanto, propriedades diferentes das apresentadas por materiais que não apresentam dimensões nanométricas, como propriedades magnéticas de materiais não-magnéticos, atividade catalítica de materiais que são inertes como catalisadores e até variações nas propriedades eletrônicas de alguns materiais usados como semicondutores.

Existem na literatura poucos artigos correlacionando eletrocatalise e sistemas MM. Em 1996, *Francis et al.* estudaram a adsorção e oxidação de metanol, em função do número de ML de Pd depositadas sobre Re[15]. Foram observadas modificações nas propriedades químicas envolvendo metanol-Pd em função da espessura dos filmes formados. Entretanto, os autores não depositaram uma segunda camada do metal de substrato e, portanto, estes materiais não podem ser chamados de multicamadas[15].

Nosso grupo de pesquisa tem estudado a correlação entre eletrocatalise e multicamadas metálicas de metais alternados[16][17][18][19][20]. Para os eletrodos $Pt_{pc}/Bi_{1,2}/Pt_{1,2}$, *Pereira et al.*[19] observaram aumentos nas densidades de corrente de pico para a eletroxidação de metanol de aproximadamente 315%. Foi observado ainda que o potencial de pico do *stripping* de CO para eletrodos $Pt_{pc}/Bi_{1,2}/Pt_{1,2}$ deslocou 197 mV para potenciais mais negativos. Todos estes valores foram comparados com Pt_{pc} . Utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica, os autores evidenciaram um decréscimo na resistência de transferência de carga para a eletroxidação de metanol sobre eletrodos $Pt_{pc}/Bi_{1,2}/Pt_{1,2}$ comparados com Pt_{pc} . Acoplado a outras técnicas eletroquímicas, os autores propuseram a existência de um efeito o qual nomearam de *giant multilayer electrocatalytical, GME*, correlata ao efeito GMR (“*Giant Magnetoresistence*”), devido ao decréscimo na resistência de transferência de carga e incrementos nas densidades de corrente de pico durante a eletroxidação de pequenas moléculas orgânicas[18].

A atividade eletrocatalítica de diversos eletrodos nanoestruturados está, segundo a literatura, relacionada a mudanças estruturais e eletrônicas. Tais mudanças poderiam estar associadas à introdução de tensões (determinadas pelos parâmetros de rede do substrato monocristalino) e conseqüente mudança nos valores dos centros de banda d (ϵ_d). *Kolb et al.* mostraram que ML de Pd_{ML} podem ter valores de energias de banda d (ϵ_d) desde -0,8 até +0,6 eV quando depositadas sobre $Re(0001)$ e $Au(111)$ respectivamente[21]. Quando o ϵ_d desloca-se para cima, um estado anti-ligante distinto aparece acima do nível de Fermi. Como os orbitais, ou estados anti-ligantes, estão acima do nível de Fermi, eles estão vazios, e a ligação torna-se gradativamente mais forte com o aumento do número de orbitais anti-ligantes vazios. Caso contrário, se orbitais anti-ligantes são deslocados para baixo do nível de Fermi (e tornam-se ocupados) a ligação torna-se gradativamente mais fraca.

Assim, um fator a ser considerado é a estrutura cristalina dos elementos que constituem as heteroestruturas. Considerando estes fatos, neste trabalho foram sintetizadas multicamadas Pt_{pc}/Rh/Pt, cujos elementos Pt e Rh apresentam estrutura cúbica de face centrada com diferentes parâmetros de rede ($a_{Pt}=b_{Pt}=c_{Pt}=392,42$ pm e $a_{Rh}=b_{Rh}=c_{Rh}=380,32$ pm), sendo estudado se essa diferença teria efeito na atividade destes eletrodos frente a eletroxidação do metanol e monóxido de carbono.

1.2. Eletroxidação de pequenas moléculas orgânicas

1.2.1. Eletroxidação de monóxido de carbono

Para explicar a forte ligação entre o CO e a Pt o modelo proposto por Blyholder é o mais explorado. A ligação pode ser descrita através de uma doação eletrônica dos orbitais 5σ , que está localizado próximo ao átomo de carbono para os orbitais desocupados ou parcialmente ocupados d_σ do metal. Uma vez que a formação dessa ligação produz um aumento formal de carga sobre o metal, ocorre uma retro-doação de parte dessa carga dos estados d_π ocupados do metal para o orbital $2\pi^*$ antiligante da molécula de CO. Dependendo do grau de retro-doação para o orbital antiligante, a ligação CO-metal terá maior ou menor força de adsorção[22]. Esse modelo está representado na Figura 1.2.

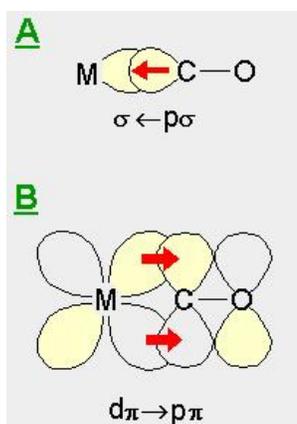


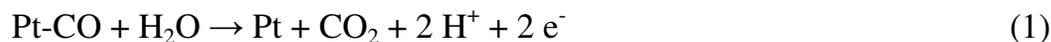
Figura 1.2: Modelo de retro-doação para a oxidação do monóxido de carbono.

Hammer e Norskov propuseram um modelo através do qual é possível entender as mudanças na estrutura eletrônica durante a adsorção de CO através de um processo de duas etapas[23]. Inicialmente ocorre um deslocamento para menores energias da interação entre os estados de valência do CO e os elétrons sp do metal. A presença da banda d leva a uma divisão desses estados inicialmente estabilizados em estados ligante e antiligante. Esta é a segunda etapa, onde a interação entre o orbital $2\pi^*$ não ocupado e o orbital d do metal produz um deslocamento para menores energias do orbital d e um aumento no $2\pi^*$. O deslocamento em energia devido à interação entre o orbital 5σ e a banda d é de mesma ordem de magnitude, no entanto, o orbital antiligante perto do fim da banda d está quase completamente ocupado e o resultado é somente um pequeno ganho devido à hibridização. Quando se considera diferenças entre energias de adsorção devemos então focalizar principalmente na interação entre o orbital $2\pi^*$ e a banda d .

De um modo geral, se a interação entre CO e metal é basicamente entre $2\pi^*-d$, a reatividade de um determinado átomo metálico pode ser determinada, numa primeira aproximação, pela localização do centro da banda d relativo ao nível de Fermi (ϵ_d). Deslocamentos em ϵ_d induzem mudanças na interação entre o adsorbato e a estrutura eletrônica do metal. Assim, quanto mais altos os valores de energia dos estados d do metal, mais forte será sua interação com o adsorbato, o que significa adsorbatos mais estáveis[24].

Há um grande número de trabalhos na literatura que tratam da oxidação de monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}) sobre superfícies metálicas na ausência de CO em solução (*stripping*)[25][26]. Seu comportamento voltamétrico varia consideravelmente com alguns parâmetros experimentais sendo que a dependência com o potencial de adsorção é um dos principais fatores. Uma vez que o produto da reação de eletroxidação é CO_2 e por este não adsorver na superfície, o eletrodo após o *stripping* alcança rapidamente o perfil voltamétrico na ausência de CO_{ads} . Foi mostrado que a corrente voltamétrica na

oxidação de uma monocamada de CO_{ads} contém contribuições de dois diferentes processos: i) dessorção oxidativa de CO como CO_2 e ii) restauração da dupla camada envolvendo a adsorção aniônica de contra íons nos sítios livres de Pt[27][28]. Dessa forma, a oxidação de *stripping* de CO pode ser representada por duas reações de transferência de carga:



onde A representa o ânion presente no eletrólito suporte. Nestes processos, a cobertura das diferentes espécies pode ser diferente e, assim, o número de átomos de Pt coberto por CO e ânions não são necessariamente os mesmos.

A Equação 4 pode ser descrita pelo mecanismo de reação Langmuir-Hinshelwood (L-H) descrita da seguinte forma:



Neste mecanismo, a cinética de oxidação de CO é determinada pela adsorção competitiva entre OH_{ads} e CO_{ads} pelo mesmo sítio ativo superficial[29]. Contrário a esta proposta, o mecanismo bifuncional é proposto para a eletroxidação de CO sobre superfícies bimetálicas como, por exemplo, de $\text{Pt}_3\text{Sn}(\text{hkl})$ [30]. Neste caso, a molécula de CO é exclusivamente adsorvida sobre sítios de Pt e espécies oxigenadas estão adsorvidas sobre átomos superficiais de Sn, resultando em um mecanismo L-H não competitivo.

1.2.2. Eletroxidação de metanol

Dentre todas as pequenas moléculas orgânicas, conforme já citado, o metanol está sendo a mais intensamente investigada. Neste sentido, estudos do

mecanismo da reação de oxidação desse álcool são muito importantes para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes na sua conversão total a CO_2 .

Em meio ácido a reação de eletroxidação total do metanol é descrita como:



O processo de eletroxidação consiste em um mecanismo de reações paralelas, conforme descrito na literatura[31][32]. Esse mecanismo necessita de um catalisador capaz de dissociar a ligação C-H e facilitar a reação do resíduo resultante com algumas espécies contendo oxigênio para formar CO_2 (ou HCOOH). O catalisador geralmente utilizado é a platina ou catalisadores baseados em platina, e a reação de oxidação do metanol sobre esses eletrodos possui várias etapas, levando à formação de resíduos quimicamente adsorvidos que diminuem a atividade catalítica do eletrodo, bem como de produtos secundários como o ácido fórmico.

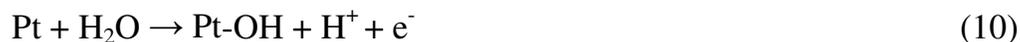
A primeira etapa na oxidação é a quimissorção dissociativa desse álcool na superfície da platina, envolvendo a sucessiva doação de elétrons para o catalisador, segundo um dos mecanismos propostos[5]:



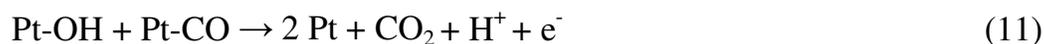
A principal espécie de superfície é $\text{Pt}_3\text{-COH}$ e um rearranjo de superfície dos intermediários de reação gera monóxido de carbono que está ligado linearmente ou em ponte aos sítios de platina de acordo com a reação:



A dissociação da água ocorre em altos sobrepotenciais anódicos na platina com a formação de espécies Pt-OH em sua superfície:



A etapa final nos sítios da platina é a reação dos grupos Pt-OH com resíduos metanólicos para produzir dióxido de carbono segundo a reação (mecanismo de Langmuir-Hinshelwood):



Na Figura 1.3 está representado um esquema do mecanismo de eletroxidação do metanol sobre platina em meio ácido. Esse esquema é composto por várias rotas. O metanol pode ser completamente oxidado para CO_2 ou pode ser incompletamente oxidado para produtos secundários como HCHO, HCOOH e CO_{ads} .

Uma rota conduz para dióxido de carbono CO_2 , através da formação de CO fortemente adsorvido na superfície do eletrodo. Esta rota envolve quatro consecutivas reações de desidrogenação, resultando na formação de CO_{ads} , e sua oxidação na reação de Langmuir-Hinshelwood com espécies contendo oxigênio adsorvido OH_{ads} [33]. A segunda rota de reação conduz para a formação de ácido fórmico, formaldeído, formato de metilo, metanaldimetilacetal, juntamente com dióxido de carbono[33].

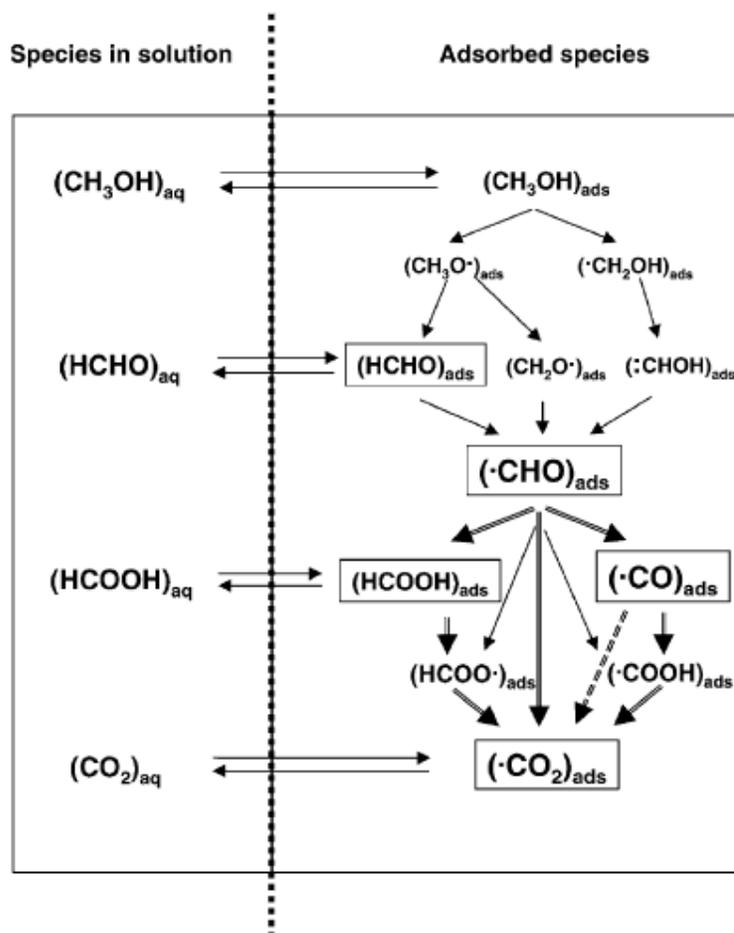


Figura 1.3: Representação do mecanismo de eletrooxidação do metanol sobre platina em meio ácido[33].

Na década de 1960, foram desenvolvidos inúmeros estudos sobre a reação de oxidação do metanol sobre Pt e ligas de Pt. Investigações *in situ* de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo por *Beden et al*, utilizando espectroscopia de infravermelho *in situ* por modulação eletroquímica (EMIRS), em 1980, possibilitaram a primeira identificação de CO_{ads} proveniente da eletrooxidação do metanol, que atua como veneno catalítico impedindo posterior oxidação deste álcool no eletrodo de platina. Neste trabalho, a banda de IR em 2060 cm^{-1} foi atribuída a Pt-CO e em 1850 cm^{-1} foi atribuída a Pt=CO, e nenhuma outra espécie adsorvida foi identificada neste estudo[34]. No entanto, como esta técnica é incapaz de fornecer informações quantitativas sobre CO_{ads} , medidas de infravermelho *in situ* de polarização modulada foram realizadas para CO_{ads}

sobre Pt através de borbulhamento de CO na solução de eletrólito e também para o CO proveniente da oxidação do metanol[35], sendo mostrado que o CO derivado da oxidação do metanol ocupa 70 % da superfície Pt e que a oxidação de metanol sobre Pt começa apenas após o CO ser oxidado da superfície de Pt em torno 0,6 V (RHE).

Osawa et al. realizaram estudos de espectroscopia de IR (SEIRAS) confirmando o intermediário reativo, sendo detectadas espécies HCOO, aumentando a vibração assimétrica COO em torno de 1300 cm^{-1} , que apareceu e aumentou a sua intensidade na Pt quando o CO foi oxidado levando a aumento da corrente de oxidação de metanol[36], e, dessa maneira, o mecanismo duplo de oxidação do metanol foi confirmado.

Por outro lado, foi proposto que o doador de oxigênio relacionado com o mecanismo de oxidação do metanol não havia sido elucidado nestes experimentos utilizando IR *in situ*. As hipóteses sugeriam que o doador de oxigênio consistia em espécies adsorvidas OH derivadas da dissociação da água ou em moléculas de água adsorvida sobre Pt. *Yajima et al.* realizaram estudos de adsorção e oxidação de metanol em Pt, PtRu e eletrodos de Ru utilizando ATR-FTIR *in situ* e detectaram moléculas de água adsorvidas nos sítios de Ru que provocaram aumento na vibração de estiramento O-H em 3610 cm^{-1} e, assim, as moléculas de água foram propostas como doadores de oxigênio, sendo considerado também um apoio para o mecanismo bi-funcional[37].

Vielstich et al. estudaram a oxidação de metanol em ácido perclórico sobre Pt[38]. Os autores propuseram as seguintes bandas características que permitiram a identificação dos produtos: a banda de estiramento de CO_2 , que tem uma intensidade forte em 2341 cm^{-1} , bandas associadas com a presença de ácido fórmico e metil formato, como por exemplo a banda em 1721 cm^{-1} que pode ser atribuída a vibração de estiramento C=O de um ácido carboxílico ou aldeído; a vibração de estiramento C-O-C em ésteres carboxílicos caracterizada por uma banda de absorção entre 1100 e 1280 cm^{-1} , além da presença de duas

bandas relacionadas a presença de ácido fórmico em 1439 e 1303 cm^{-1} , que estão associadas ao estiramento C-O e a deformação O-H e bandas de metanol em 1021, 2843 e 2953 cm^{-1} [38].

Devido ao envenenamento catalítico da superfície da platina por monóxido de carbono, que diminui a atividade catalítica do eletrodo, há a necessidade de um promotor que forneça oxigênio em uma forma ativa para facilitar a oxidação do CO adsorvido na platina. Na literatura, várias abordagens para promoção da platina têm sido propostas[5], como, por exemplo, o uso de ligas de platina com diferentes metais, tais como Pt-Ru, Pt-Os, Pt-Ir, entre outros, onde o segundo metal forma um óxido de superfície na região de potencial da oxidação do metanol. Entre os vários catalisadores para a oxidação do metanol, Pt-Ru e Pt-Sn são os mais amplamente estudados. Tem sido mostrado que as ligas de Sn e Ru com platina aumentam a atividade catalítica promovendo fortemente a oxidação do metanol e de espécies metanólicas. Na superfície da platina, em baixos potenciais, grupos $-\text{CO}$ são adsorvidos enquanto, em altos potenciais, ocorre a quimissorção de grupos $-\text{OH}$ durante a eletroxidação do metanol. Com a utilização de um segundo metal, a quimissorção de grupos $-\text{OH}$ desloca-se para potenciais mais baixos e se sobrepõe com a região de potencial onde grupos $-\text{CO}$ são adsorvidos no catalisador, facilitando, dessa maneira, a oxidação do metanol[5]. Assim, recentemente, estudos envolvendo ligas vêm sendo bastante explorados e, assim como para a Pt[39], a espectroscopia de IR *in situ* tem sido utilizada para a caracterização dos intermediários e produtos da eletroxidação de pequenas moléculas orgânicas.

A estrutura Pt-Ru é considerada como o catalisador mais ativo para a oxidação do metanol e várias composições desta liga já foram estudadas. *Kabbabi et. al* estudaram a oxidação de CO e metanol sobre essas ligas, observando que as oxidações dependem da composição de Ru na liga, e, dessa maneira, para a oxidação do CO a liga com 50 % de Ru apresentou melhor

atividade, enquanto na oxidação do metanol maiores densidades de corrente foram observadas em ligas com 10-15% de Ru. Através da espectroscopia FTIR *in situ* verificou-se que durante a oxidação do metanol sobre as ligas é formado CO e também pequenas quantidades de HCHO e HCOOH na superfície de acordo com a composição da liga. Por exemplo, as bandas de CO_{ads} são ausentes em espectros para ligas com composição de 15-20% de Ru, e, durante a oxidação de CO na composição $\text{Pt}_{0,5}\text{Ru}_{0,5}$, o CO_2 não é adsorvido sobre a superfície do eletrodo, diferente do que ocorre em outras composições, sugerindo que a etapa determinante para ambas as reações de oxidação é a formação de OH adsorvido na superfície de Ru[40].

CAPÍTULO II

2. Objetivos

O objetivo geral deste projeto é:

- 1) Investigar a preparação das heteroestruturas Pt_{pc}/Rh/Pt;
- 2) Estudar a atividade catalítica das estruturas confeccionadas em relação à oxidação do metanol e do CO, utilizando-se voltametria cíclica, cronoamperometria e impedância de espectroscopia eletroquímica (EIS).

CAPÍTULO III

3. Parte Experimental

Serão descritos a seguir as soluções, células, eletrodos e equipamentos utilizados na parte experimental deste trabalho. Também serão apresentadas as metodologias utilizadas.

3.1 Célula eletroquímica:

Para a realização deste trabalho, utilizou-se uma célula eletroquímica de vidro borosilicato com capacidade de 100 cm³, dotada de 5 orifícios na parte superior, onde eram introduzidos dois contra-eletrodos, um eletrodo de referência, um eletrodo de trabalho e um borbulhador de nitrogênio, conforme a Figura 3.1.

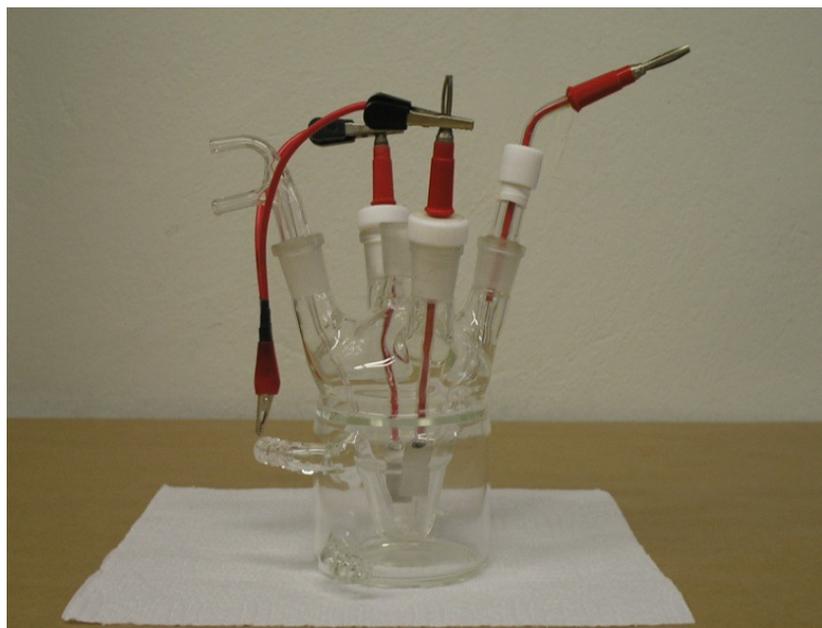


Figura 3.1: Foto da célula eletroquímica utilizada

3.2 Eletrodos

Os eletrodos utilizados em todos os experimentos propostos foram: duas placas de Pt como contra eletrodos dispostas simetricamente em relação ao

eletrodo de trabalho para garantir a homogeneidade do campo elétrico; eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência e um disco de Pt com cerca de $0,34 \text{ cm}^2$ como eletrodo de trabalho.

3.3 Soluções

Para o polimento do eletrodo de trabalho foi utilizada uma pasta de diamante de $1,0 \text{ }\mu\text{m}$ da marca Arotec. As camadas de Rh foram eletrodepositadas em platina policristalina (Pt_{pc}), a partir de um banho eletroquímico único de $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ M RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em HClO_4 $0,1 \text{ M}$. Para a eletrodeposição da Pt, foi utilizada uma solução de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M H}_2\text{PtCl}_6$ em HClO_4 $0,1 \text{ M}$. Para os testes da atividade eletrocatalítica foi utilizada solução de metanol $0,5 \text{ M}$ em HClO_4 $0,1 \text{ M}$.

3.4 Equipamentos

As medidas voltamétricas e cronoamperométricas foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato PGSTAT30, da Autolab, acoplado a um microcomputador.

3.5 Metodologia

A seguir são descritos os procedimentos realizados em cada operação para a obtenção dos resultados.

3.5.1. Limpeza do eletrodo de trabalho e da célula eletroquímica e preparação do ERH

Antes de serem depositados os filmes no eletrodo de trabalho, foi realizado o polimento e a limpeza eletroquímica do mesmo para garantir que a área eletroativa em contato com a solução fosse aproximadamente a mesma nos diversos experimentos e que o eletrodo estivesse livre de interferentes. Para isso, inicialmente, lixou-se o eletrodo em lixas 1200 e 2000, sendo limpo com água Milli-Q em abundância e, em seguida, polido na politriz utilizando a pasta de diamante $1,0 \text{ }\mu\text{m}$ e óleo mineral.

Em seguida, a célula eletroquímica, juntamente com todos os eletrodos, foi mantida imersa em solução de KMnO_4 por oito horas. Posteriormente, lavou-se o sistema com água Milli-Q em abundância, colocando-o imerso em solução de H_2O_2 em H_2SO_4 por aproximadamente uma hora. Após esse procedimento, todo o conjunto foi fervido em água Milli-Q por três vezes e o eletrodo de trabalho lavado com acetona e água deionizada em abundância. Depois o eletrodo foi limpo eletroquimicamente, sendo submetido a voltametrias cíclicas na região de estabilidade da água sobre Pt (0,05 – 1,55 V vs. ERH) a 1 V s^{-1} em HClO_4 0,1 M para garantir que a sua superfície estivesse livre de contaminantes adsorvidos oriundos da solução.

Para a preparação do ERH, utilizou-se uma fonte de corrente contínua para a formação da bolha de H_2 no eletrodo, em uma solução de HClO_4 0,1 M.

3. 5. 2. Eletrodeposição das bicamadas

Após a limpeza do eletrodo, este foi colocado na célula eletroquímica juntamente com a solução contendo os íons Rh^{3+} . Utilizou-se a técnica de cronoamperometria, mantendo-se o potencial constante em 0,05 V pelos tempos de deposição de 1800 ou 3000 s, que correspondem, respectivamente, a 2 e 5 monocamadas de ródio. Para a preparação das multicamadas $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$, depositadas as monocamadas de ródio, a solução da célula era substituída, com lavagem da mesma antes de ser colocada a nova solução, sendo introduzida a solução contendo os íons Pt^{4+} , que eram depositados por cronoamperometria também a potencial constante de 0,05 V por 20 ou 40 s.

3. 5. 3. Caracterização dos filmes preparados

Para a caracterização dos filmes foram realizadas voltametrias cíclicas da estrutura $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}$ na própria solução de depósito com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} entre os potenciais de 0,05 a 1,55 V, obtendo-se o voltamograma dessa estrutura. Após a eletrodeposição da Pt, foram realizadas voltametrias cíclicas também na solução de depósito com velocidade de varredura de 100 mV

s^{-1} entre os potenciais de 0,05 a 1,55 V obtendo-se os voltamogramas referentes a esse depósito.

3. 5. 4. Eletroxidação de metanol

Para a eletroxidação de metanol sobre as estruturas foram realizadas voltametrias cíclicas (um ciclo) com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} entre os potenciais 0,05 a 1,55 V, em solução de metanol 0,5 M em HClO_4 0,1 M, e cronoamperometrias de eletroxidação do metanol utilizando-se o potencial constante de 0,6 V por 1200 s. Também foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), na faixa de potencial de estabilidade da platina, do metanol em meio de HClO_4 no intervalo de frequências entre 10 mHz e 10 KHz.

3. 5. 5. Eletroxidação de monóxido de carbono

Para a eletroxidação de monóxido de carbono foram realizadas voltametrias cíclicas (um ciclo) com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} entre os potenciais 0,05 a 1,55 V após borbulhamento de monóxido de carbono por 600 s em solução de HClO_4 0,1 M (stripping). O potencial 0,05 V foi mantido por 360 s sem borbulhamento de nitrogênio e por 360 s borbulhando nitrogênio vagarosamente. Após isso, o sistema foi deixado em repouso por 60 s antes de iniciar a voltametria cíclica.

CAPÍTULO IV

4. Resultados e Discussão

4.1. Preparação das multicamadas metálicas Pt_{pc}/Rh/Pt

Para a obtenção das estruturas Pt_{pc}/Rh/Pt, primeiramente, foi medido o perfil voltamétrico da superfície da Pt_{pc}, como, por exemplo, a adsorção e dessorção de espécies H e a oxidação e redução da platina. Esta medida foi realizada utilizando uma voltametria cíclica, após o processo de limpeza eletroquímica do eletrodo, entre 0,05 e 1,55 V (vs. ERH) em eletrólito suporte de HClO₄ e foi observado o perfil mostrado na Figura 4.1, que está de acordo com aquele amplamente descrito na literatura[4].

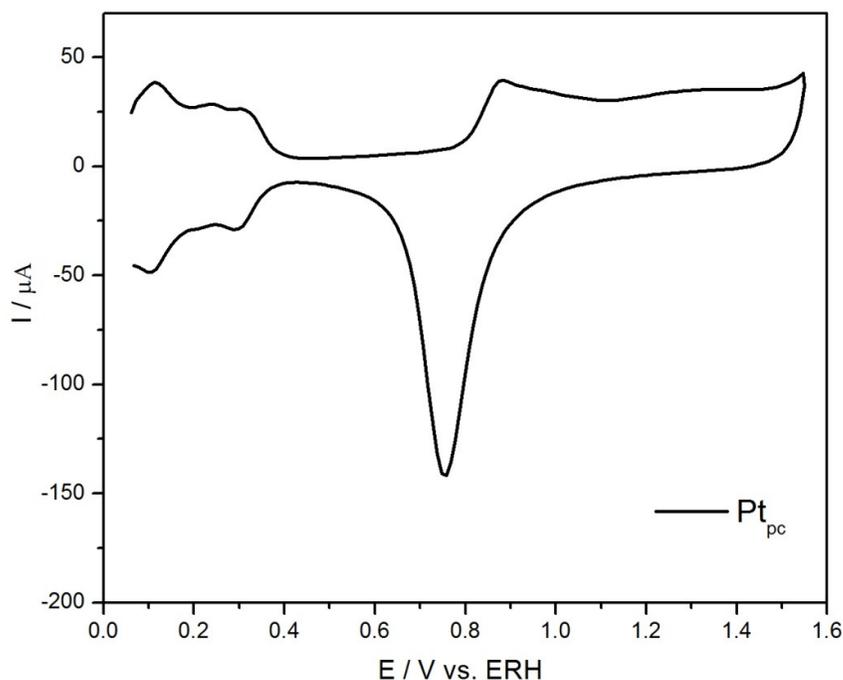


Figura 4.1: Voltametria cíclica da Pt_{pc} entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V em solução de HClO₄ 0,1 M. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$.

Após ser obtido esse perfil, o mesmo foi utilizado para calcular a área eletroativa do eletrodo através da carga de adsorção-dessorção de hidrogênio.

Neste caso, a carga medida na região de varredura anódica do voltamograma entre os potenciais de 0,05 e 0,4 V, sendo, então, dividida por $210 \mu\text{C cm}^{-2}$, que corresponde a uma monocamada de hidrogênio adsorvido[41], conforme mostrado na figura abaixo.

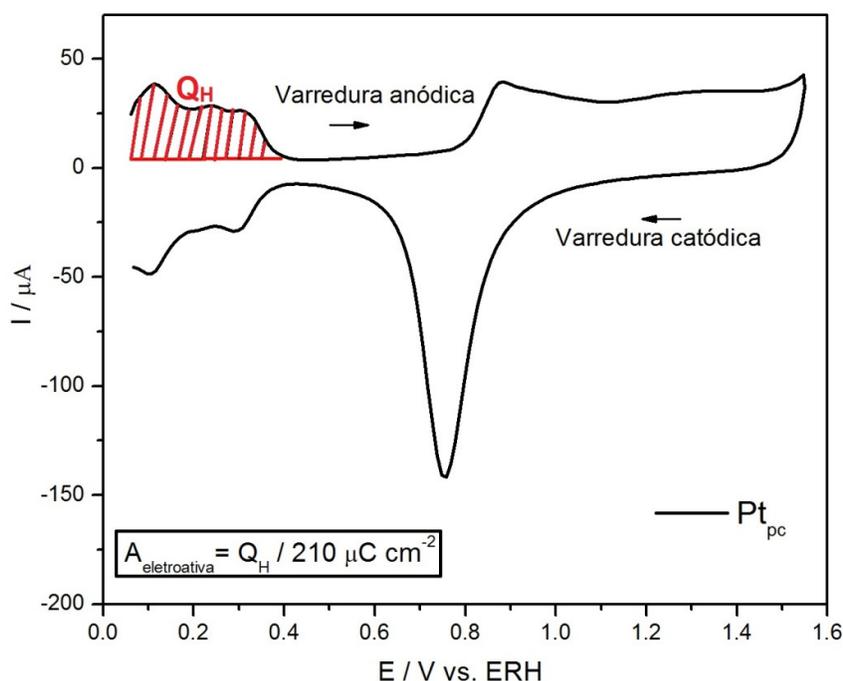
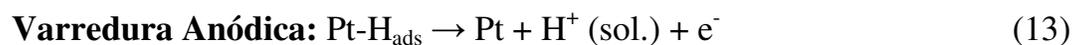
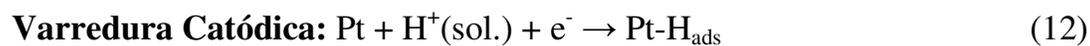


Figura 4.2: Voltametria cíclica da Pt_{pc} entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V em solução de HClO_4 0,1 M. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{C}$.

A adsorção de hidrogênio atômico (H_{ads}) a partir da redução dos íons H^+ presentes na solução durante a varredura catódica e a oxidação do hidrogênio adsorvido, durante a varredura anódica, podem ser representados pelas seguintes reações:



Este processos ocorrem na região do voltamograma entre os potenciais de 0,05 e 0,4 V (vs. ERH). Estas reações são reversíveis, pois as cargas envolvidas

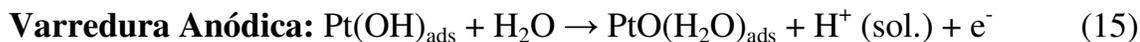
em ambos os processos são idênticas e não são observados deslocamentos entre os máximos dos picos de adsorção e oxidação do hidrogênio nas varreduras catódica e anódica, respectivamente, com o aumento da velocidade de varredura.

Na região de 0,4 a 0,8 V (vs. ERH), na varredura anódica, o eletrodo apresenta apenas correntes capacitivas devido à reacomodação de íons na dupla camada elétrica. Neste caso, como não ocorre transferência de carga entre o eletrodo e o meio eletrolítico, a resposta voltamétrica é uma corrente constante em função do potencial.

Uma terceira região no voltamograma da platina ocorre entre os potenciais de 0,8 e 1,55 V (vs. ERH) e corresponde aos processos de oxidação da platina, seguido da dissociação da água, e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo. Dessa maneira, o primeiro pico que se inicia em torno de 0,8 V (vs. ERH) corresponde ao primeiro estágio de oxidação da platina, ou seja, a adsorção da espécie OH[42]:

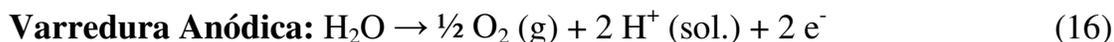


Os outros picos que ocorrem nesta região entre 0,8 a 1,55 V (vs. ERH) correspondem a formação da espécie PtO(H₂O) na superfície do eletrodo, a partir da perda de mais um elétron pela platina:



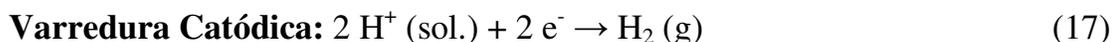
Este processo não é reversível, enquadrando-se no que se denomina processo irreversível, pois são observados deslocamentos nos picos de máximo de corrente anódica e catódica com o aumento da velocidade de varredura, apesar das cargas de oxidação e redução da platina serem idênticas.

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



Durante a varredura catódica, entre os potenciais de 1,0 a 0,6 V, ocorre a redução dos óxidos PtO(H₂O) formados durante a varredura anódica.

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



Após a obtenção do perfil voltamétrico da Pt_{pc}, iniciou-se o estudo da eletrodeposição de Rh sobre o substrato. Para esta finalidade, a eletrodeposição do Rh foi realizada mantendo-se o potencial constante em 0,05 V.

Para se calcular o número de monocamadas, foram utilizadas as cargas dos depósitos calculadas pela integral da área do cronoamperograma obtido durante diferentes tempos de reação. Um cronoamperograma típico para esse sistema é mostrado na Figura 4.3. Utilizando a área eletroativa do eletrodo, os cálculos foram realizados com a proporção de que 630 μC cm⁻² (210 μC x 3 e⁻ devido aos íons Rh³⁺) são equivalentes a 1 monocamada de depósito.

Após a eletrodeposição do ródio, realiza-se uma voltametria cíclica na solução de deposição para caracterizar o depósito e os processos que estão presentes em seu perfil. A voltametria característica dos eletrodepósitos de Rh sobre Pt_{pc} são mostradas na Figura 4.4.

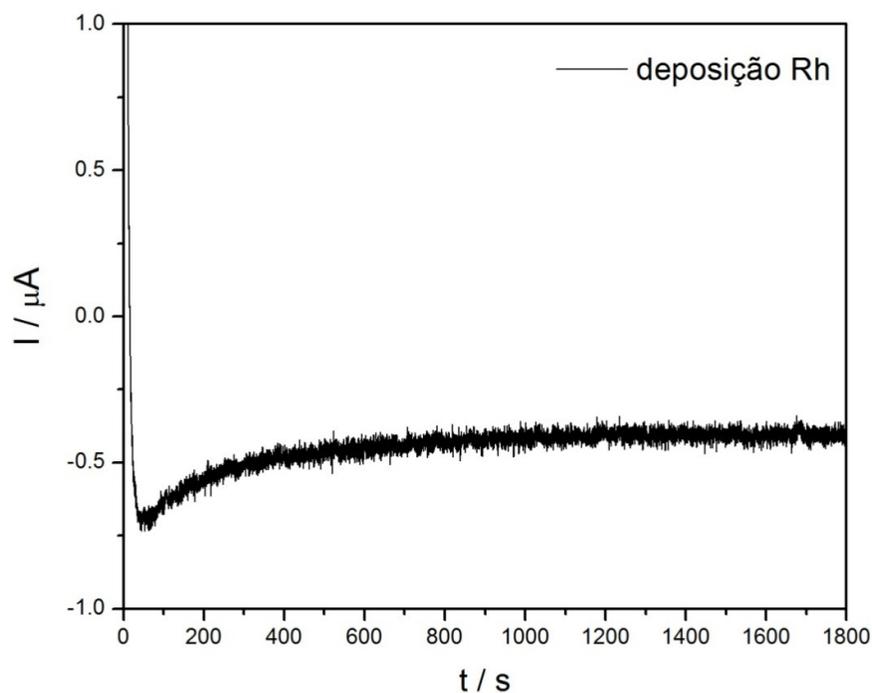


Figura 4.3: Cronoamperograma para a eletrodeposição de Rh sobre Pt_{pc} utilizando-se o potencial constante de 0,05 V por 1800 s.

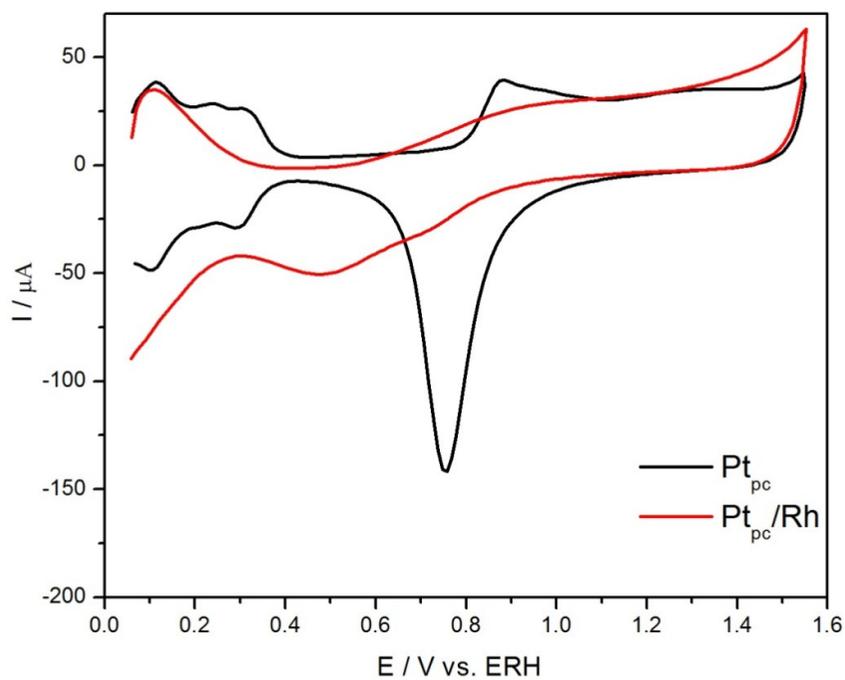
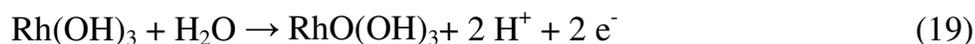
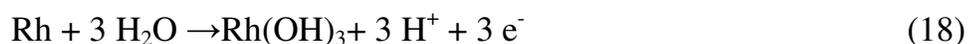


Figura 4.4: Voltametrias cíclicas da Pt_{pc} , $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}$ entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V em solução de HClO_4 0,1 M. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{C}$.

Observa-se que a oxidação do hidrogênio adsorvido ocorre na mesma região de potencial que a Pt_{pc} entre os potenciais de 0,05 a 0,4 V, sendo esse processo seguido pela formação de óxido. Durante a varredura catódica, a redução do óxido ocorre em potenciais mais negativos que aqueles observados para a redução do óxido na platina. *Pereira et al.* propuseram o mecanismo da oxidação da camada de ródio depositada sobre eletrodo de platina através da técnica de microbalança de cristal de quartzo eletroquímica (EQCM) e voltametria cíclica[43]:



Essas espécies são produzidas na região de potencial de 0,4-1,55 V e são totalmente reduzidas na varredura negativa.

Após a obtenção deste perfil voltamétrico, iniciou-se a etapa de deposição de platina sobre a estrutura Pt_{pc}/Rh . Para essa deposição utiliza-se também a cronoamperometria mantendo-se o potencial constante de 0,05 V por um tempo de deposição. Na Figura 4.5, está representado o cronoamperograma de depósito da platina. Para os cálculos do número de monocamadas, utilizou-se a área eletroativa do eletrodo sendo os cálculos realizados com a proporção de que $840 \mu C \text{ cm}^{-2}$ ($210 \mu C \times 4 e^-$ devido aos íons Pt^{4+}) são equivalentes a 1 monocamada de depósito. Posteriormente, foram obtidos os perfis voltamétricos dos depósitos entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V em $HClO_4$ 0,1 M para os eletrodo $Pt_{pc}/Rh/Pt$. Na Figura 4.6, está apresentado um voltamograma contendo os perfis da Pt_{pc} e da estrutura $Pt_{pc}/Rh/Pt$. É importante observar que os processos que ocorrem no depósito de platina são os mesmos que ocorrem na Pt_{pc} , o que leva a uma sobreposição perfeita dos perfis voltamétricos da platina. A sobreposição das áreas eletroativas indica que o depósito de platina recobriu todo o depósito de

ródio, conforme já notado em vários trabalhos do grupo sobre multicamadas metálicas, através de medidas de XPS e AFM[18][20].

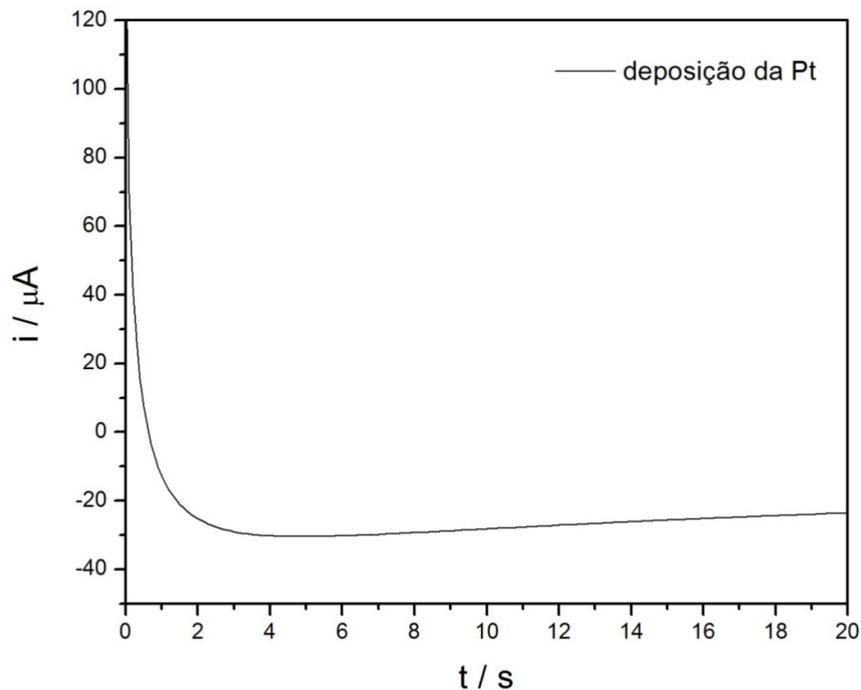


Figura 4.5: Cronoamperograma para a eletrodeposição de Pt sobre Pt_{pc}/Rh utilizando-se o potencial constante de 0,05 V por 20 s.

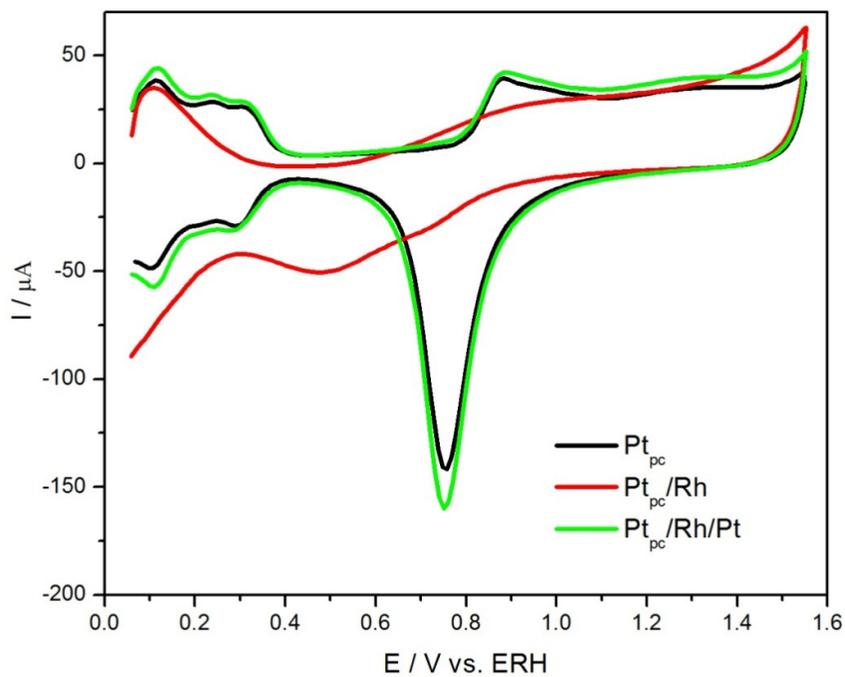


Figura 4.6: Voltametrias cíclicas da Pt_{pc} , Pt_{pc}/Rh e $Pt_{pc}/Rh/Pt$ entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V em solução de $HClO_4$ 0,1 M. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$.

Para este estudo foram sintetizadas multicamadas metálicas obtidas pelo controle do número de monocamadas de ródio e platina, empregando-se a técnica de planejamento fatorial, a fim de se comparar os efeitos da espessura dessas camadas sobre a atividade eletrocatalítica de metanol e monóxido de carbono. Assim, o número de monocamadas utilizado foi 2,0 ou 5,0 para ródio e 1,0 ou 2,0 para platina. A representação das variáveis e níveis utilizados na obtenção dos resultados descritos nesta dissertação encontra-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Níveis e variáveis estudadas no planejamento fatorial 2^2 para a obtenção das heteroestruturas.

Variáveis	Níveis	
Composição	(-)	(+)
Camada intermediária (ródio)	2,0	5,0
Camada externa (platina)	1,0	2,0

Utilizando o planejamento fatorial, são então realizados 4 diferentes experimentos utilizando todos os valores possíveis das variáveis investigadas. Estes eletrodos foram utilizados para o estudo da atividade eletrocatalítica através das eletrooxidações de metanol e monóxido de carbono sobre a Pt_{pc} e multicamadas $Pt_{pc}/Rh/Pt$.

4.2. Estudo da oxidação das diferentes moléculas orgânicas pequenas

Foram utilizados dois tipos de experimentos para testar a atividade eletrocatalítica das estruturas sintetizadas. Realizaram-se voltametrias cíclicas entre os potenciais de 0,05 a 1,55 V (vs. ERH) para se obter a densidade de corrente dos processos de eletrooxidação, nas quais é importante observar a densidade de corrente no pico e início dos processos de oxidação. O outro teste consistiu em realizar cronoamperometrias de oxidação para se observar a

eletrólise a potencial constante em função das diferentes composições das multicamadas metálicas. Todos os dados obtidos foram comparados com os processos que ocorrem para Pt_{pc} . Nas páginas seguintes, são apresentados os principais resultados obtidos.

4.2. 1. Voltametrias Cíclicas de Eletroxidação do Metanol

As voltametrias cíclicas da eletroxidação do metanol na Pt_{pc} e nas multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Rh/Pt$ são mostradas na Figura 4.7. O perfil voltamétrico da oxidação do metanol sobre a Pt_{pc} na varredura anódica é caracterizado por dois picos, um no potencial de 0,85 V e o outro em 1,25 V. O primeiro processo é atribuído a remoção das espécies adsorvidas/desidrogenadas oriundas da oxidação do metanol, como por exemplo CO adsorvido, pelas espécies oxigenadas presentes na superfície do metal, como $PtOH$ [31][44]. Durante este processo, que ocorre em 0,85 V, podem ser formadas as espécies CO, CO_2 , HCOOH, HCOH e $HCOOCH_3$, e há, posteriormente, a readsorção do metanol.

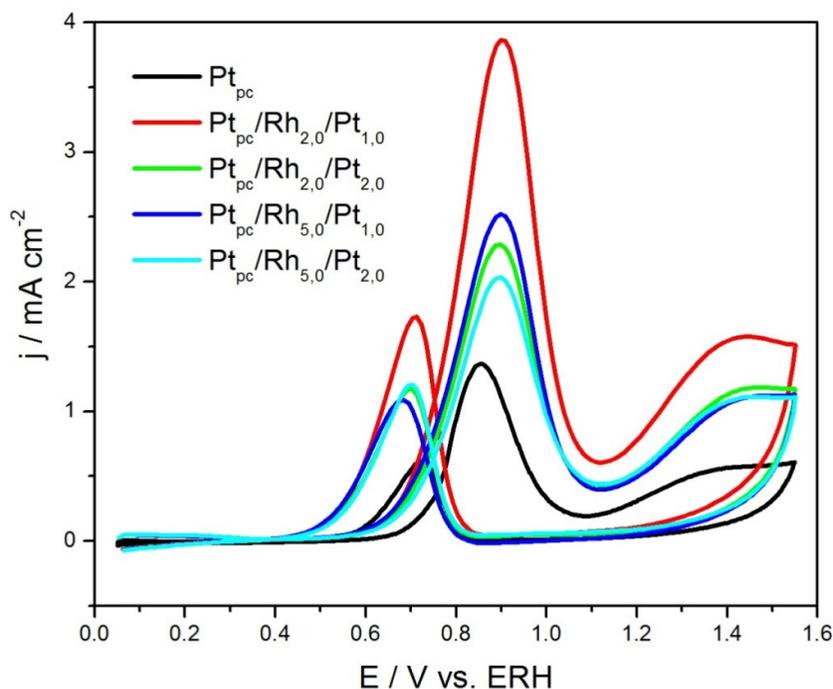


Figura 4.7: Voltametrias cíclicas da eletroxidação do metanol 0,5 M em $HClO_4$ 0,1 M. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$.

Sabe-se que, no segundo processo anódico (1,25 V), as principais espécies produzidas são HCOH, CO₂ e HCOOH[44]. Durante a varredura catódica, observa-se um pico em 0,69 V, referente à re-oxidação de metanol adsorvido, entre outras espécies. Esses processos também podem ser observados para as diferentes multicamadas metálicas Pt_{pc}/Rh/Pt preparadas.

Foi observada uma variação na densidade de corrente de pico, nas voltametrias de eletroxidação do metanol, no potencial de 0,9 V na região de varredura anódica nos eletrodos Pt_{pc}/Rh/Pt. Tais incrementos podem ser atribuídos à remoção das espécies adsorvidas/desidrogenadas provenientes da oxidação do metanol pelas espécies presentes na superfície da Pt como, por exemplo, o PtOH[31]. Nas medidas realizadas, todas as estruturas apresentaram maior densidade de corrente de pico que a Pt_{pc}, sendo importante notar que os valores de corrente estão normalizados pela área eletroativa dos eletrodos e, assim, o aumento da atividade catalítica destes comparados à Pt_{pc} corresponde ao aumento real de suas atividades. A varredura anódica para as estruturas pode ser comparada conforme a Figura 4.8.

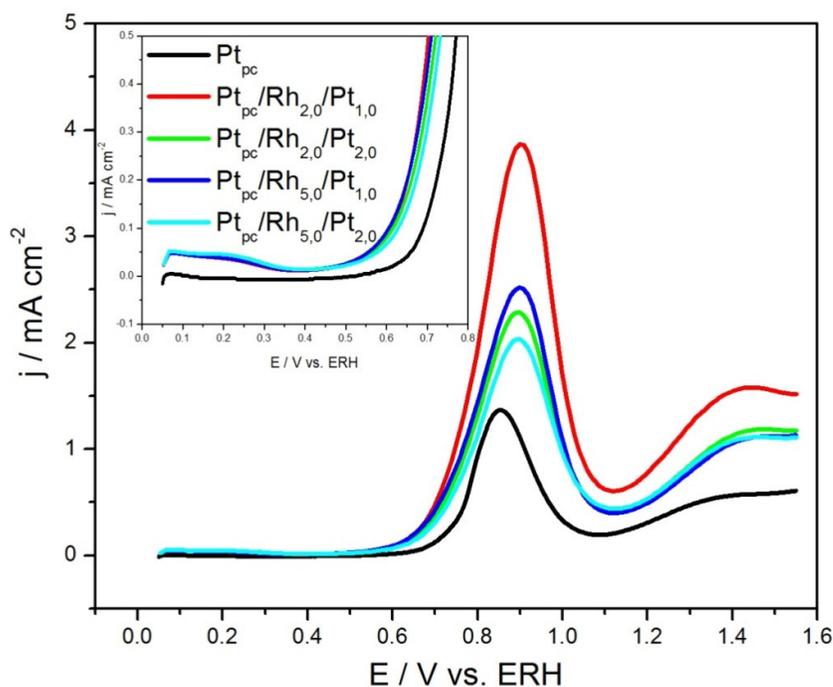


Figura 4.8: Início do processo da eletroxidação do metanol 0,5 M em HClO₄ 0,1 M sobre Pt_{pc} e Pt_{pc}/Rh/Pt e perfil voltamétrico da varredura anódica. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$.

A multicamada com maior atividade foi aquela cuja composição era de 2,0 monocamadas de ródio e 1,0 monocamada de platina ($Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$), a qual apresentou um aumento de 283% na corrente de pico comparado a Pt_{pc} . A estrutura que apresentou menor densidade de corrente de pico foi a composta por 5,0 monocamadas de ródio e 2,0 monocamadas de platina ($Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{2,0}$).

Também foi notado um acréscimo no segundo processo anódico, em que pode ocorrer a produção de HCOH, CO_2 e HCOOH[32].

A figura acima também apresenta o início do processo da eletroxidação na Pt_{pc} e nas estruturas $Pt_{pc}/Rh/Pt$, sendo importante observar que ocorre um deslocamento de início do processo para potenciais mais negativos. Nota-se que todas as estruturas sintetizadas apresentaram inícios de processos deslocados para potenciais mais negativos que a Pt_{pc} , indicando que houve melhora catalítica em termos de abaixamento de potencial *onset* para os eletrodos modificados.

Para tornar a análise do potencial de início de processo mais clara utilizou-se a normalização do eixo relacionado à densidade de corrente, pois a determinação do início do processo não é influenciada por efeito de área e, além disso, diferenças mecanísticas na eletroxidação das diferentes estruturas também podem ser observadas. As curvas normalizadas para a eletroxidação do metanol sobre Pt_{pc} e as multicamadas podem ser observadas na Figura 4.9.

Normalizando as curvas voltamétricas baseadas na densidade de corrente de pico, também nota-se que as multicamadas apresentaram um pequeno deslocamento de início de processo para potenciais mais negativos que a Pt_{pc} .

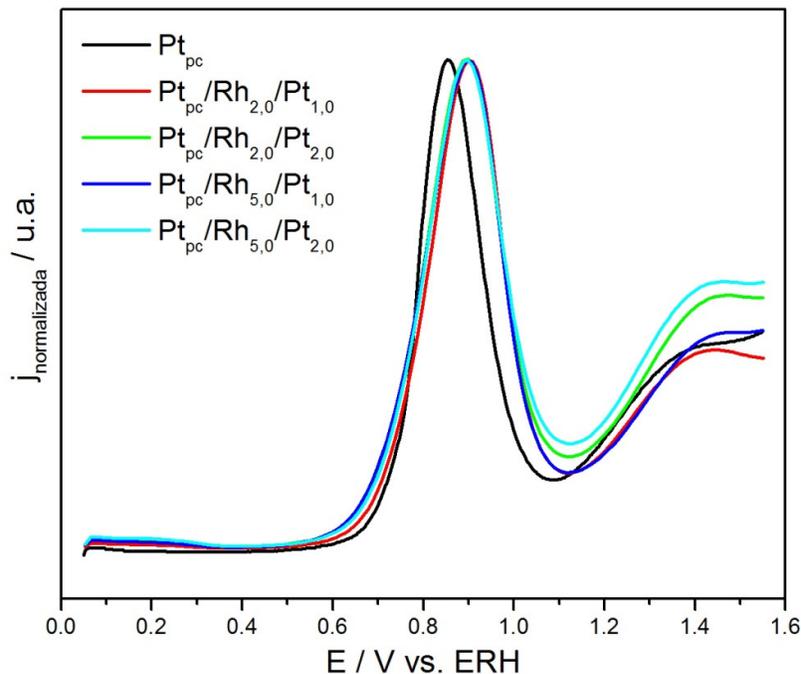


Figura 4.9: Perfil voltamétrico normalizado da eletroxidação do metanol 0,5 M em HClO_4 0,1 M sobre Pt_{pc} e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$.

Ainda com objetivo de visualizar informações qualitativas sobre o comportamento voltamétrico das nanoestruturas preparadas, é apresentada na Figura 4.10 as derivadas das curvas voltamétricas em função do potencial. Estas representam a taxa de variação da corrente voltamétrica i em função do potencial de eletrodo E ($\delta i/\delta E$), apresentando algumas vantagens com relação às curvas voltamétricas convencionais. Algumas dessas vantagens são: eliminam a corrente capacitiva; o potencial de pico pode ser localizado com precisão, uma vez que $\delta i/\delta E$ atravessa o eixo potencial exatamente no potencial de pico; o início do processo de eletroxidação pode ser estimado com maior precisão; e os picos voltamétricos ou ombros podem ser resolvidos nessas derivadas, podendo estar relacionados aos mecanismos das reações estudadas[45]. A Figura 4.10 representa as derivadas das curvas voltamétricas da Pt_{pc} e das estruturas $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$.

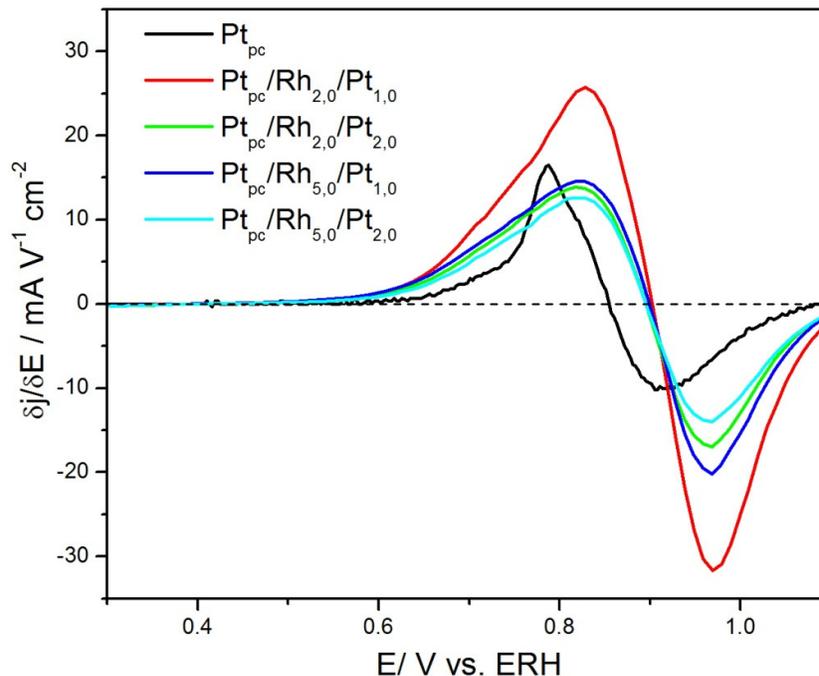


Figura 4.10: Derivada da corrente em função do potencial dos voltamogramas lineares da Pt_{pc} e das estruturas $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$.

As derivadas atravessam o eixo potencial no potencial de pico da curva voltamétrica, onde $\delta i/\delta E$ torna-se zero. Assim, através da figura acima, vê-se que a Pt_{pc} apresenta o potencial de pico em 0,85 enquanto as multicamadas $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$ apresentam em 0,9 V. Além disso, é observado que as multicamadas tem o início do processo de eletrooxidação do metanol deslocado 100 mV para potenciais mais negativos que a Pt_{pc} , conforme já verificado através do perfil voltamétrico normalizado pela densidade de corrente de pico. Outra característica é que as curvas para a Pt_{pc} e para a multicamada $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{2,0}/\text{Pt}_{1,0}$, que obteve a melhor atividade eletrocatalítica frente a oxidação do metanol, apresentam perfis diferentes das outras curvas, o que pode indicar que os mecanismos na oxidação do metanol são diferentes nessas estruturas, porém medidas de FTIR *in situ* são necessárias para se determinar o mecanismo de reação nas estruturas.

A técnica de planejamento fatorial é uma ferramenta quimiométrica que nos auxilia no cálculo dos efeitos principais e de interação. Uma representação quimiométrica das respostas do planejamento fatorial (densidades de correntes de pico) para multicamadas metálicas Pt_{pc}/Rh/Pt é mostrada na Figura 4.11.

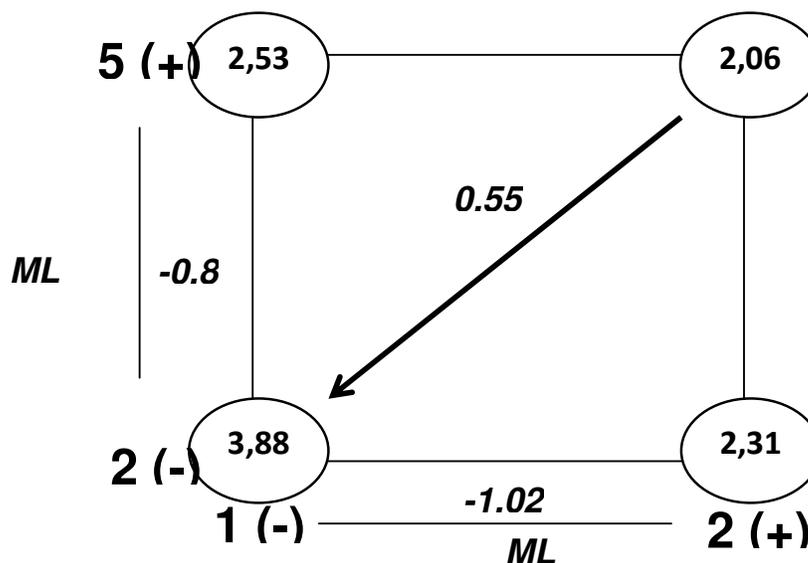


Figura 4.11: Representação das respostas obtidas no planejamento fatorial 2^2 para multicamadas metálicas Pt_{pc}/Rh/Pt.

A triagem das variáveis do planejamento fatorial indicou que a melhor condição de resposta é a correspondente ao nível (-) para as duas variáveis, ou seja, a melhor atividade catalítica na eletroxidação do metanol foi para a multicamada Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}. Abaixo está a tabela com os valores dos efeitos principais e de interação.

Tabela 4.2: Efeitos principais e de interação das respostas obtidas para o planejamento fatorial 2^2 para Pt_{pc}/Rh/Pt.

Pt _{pc} /Rh/Pt	
Efeitos Principais	
1 (ML Rh / 1 ou 5)	-0,80 ± 0,02
2 (ML Pt / 1 ou 2)	-1,02 ± 0,02
Interação de 2 Fatores	
1 2	0,55 ± 0,02

O valor negativo dos efeitos principais implica um decréscimo da resposta com o aumento dos níveis, uma vez que a melhor resposta foi obtida nos níveis mais baixos das variáveis ($Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$).

4.2. 2. Cronoamperometrias de Oxidação do Metanol

Para investigar o efeito dos vários intermediários que se adsorvem fortemente sobre o eletrodo de platina durante o processo de oxidação de metanol, como por exemplo monóxido de carbono, foi realizada a eletrólise a potencial constante, ou seja, cronoamperometrias para eletroxidação do metanol em um potencial de 0,6 V. Escolhemos este potencial, pois é onde se inicia o processo de eletroxidação do metanol na platina. Estes experimentos foram realizados por 1200 segundos. A Figura 4.12 apresenta os resultados obtidos para a Pt_{pc} e para os eletrodos $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ e $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{1,0}$.

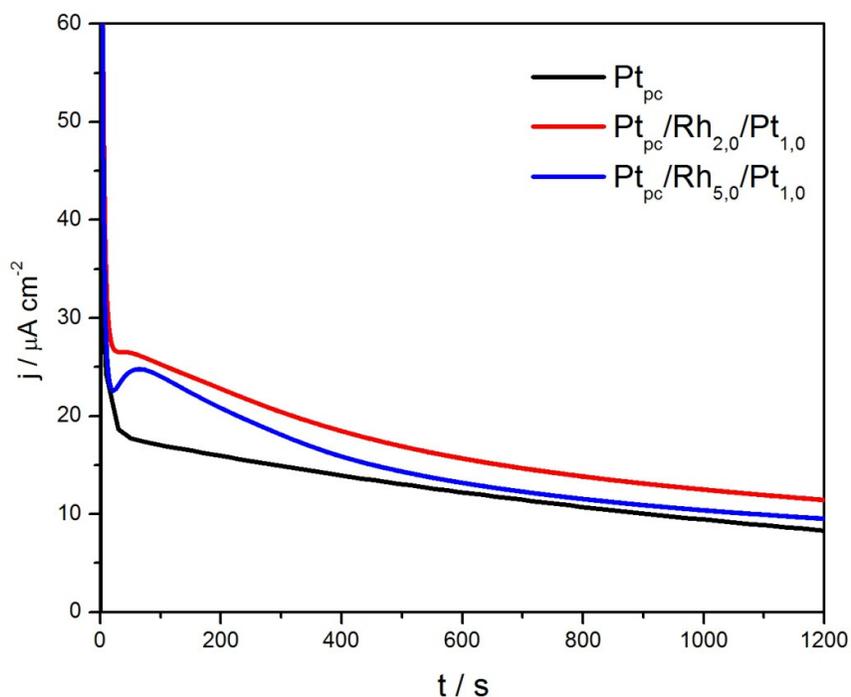


Figura 4.12: Cronoamperometrias de eletroxidação do metanol 0,5 M em $HClO_4$ 0,1 M por 1200 s nos eletrodos Pt_{pc} , $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ e $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{1,0}$. $E = 0,6$ V.

A partir dos cronoamperogramas acima, pode se observar um contínuo decréscimo da corrente com o passar do tempo para a Pt_{pc} , como já descrito na literatura[46][47]. Já para as estruturas $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ e $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{1,0}$ ocorreu um pequeno aumento da corrente nos primeiros 100 segundos, que pode estar relacionado com os processos difusionais superficiais e fragmentos adsorvidos[48][46] e, posteriormente, um contínuo decréscimo. As densidades de corrente finais das multicamadas foram superiores aquela apresentada sobre eletrodo de Pt_{pc} como pode ser observado Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Valores das densidades de correntes no tempo de 1200 segundos.

Multicamadas	Densidade de corrente / $\mu A\ cm^{-2}$
$Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$	14,2
$Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{1,0}$	11,6
Pt_{pc}	9,8

Esses cronoamperogramas evidenciam uma melhor atividade catalítica para as multicamadas metálicas em relação a Pt_{pc} e também uma menor taxa de adsorção de espécies que envenenam a superfície do eletrodo impedindo a posterior adsorção de espécies orgânicas sobre este. O eletrodo que apresentou o menor envenenamento das espécies intermediárias foi o composto por 2,0 monocamadas de ródio e 1,0 monocamada de platina ($Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$), seguido pelo composto por 5,0 monocamadas de ródio e 1,0 monocamada de platina ($Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{1,0}$), apresentando melhor atividade catalítica que a Pt_{pc} , conforme já verificado através das curvas de voltametria cíclica (Figura 4.7). As densidades de corrente apresentadas por $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ e $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{1,0}$ são, respectivamente, 145% e 118% maior que a da Pt_{pc} , indicando que essas multicamadas diminuem o efeito de envenenamento por espécies intermediárias fortemente adsorvidas, por exemplo, CO_{ads} gerado durante a oxidação do metanol.

4.2.3. Voltametrias Cíclicas de Eletroxidação de CO

A eletroxidação de pequenas moléculas orgânicas é acompanhada pela formação de intermediários, oriundos do rompimento da ligação das moléculas adsorvidas sobre a superfície do eletrodo, sendo que alguns deles são de difícil oxidação. Um dos mais importantes intermediários é o monóxido de carbono, pois grande parte da oxidação das moléculas orgânicas à CO_2 passa pela formação desse intermediário, o qual, além disso, atua como veneno catalítico. Neste sentido, investigar as reações de oxidação deste intermediário torna-se importante para aprofundar o conhecimento sobre os eletrodos.

Para estudar a eletroxidação de CO, saturou-se o gás puro na solução por borbulhamento. Polarizou-se o eletrodo em 0,05 V adsorvendo-se uma monocamada de CO efetuando-se, posteriormente, 1 ciclo voltamétrico a 100 mV s^{-1} . Tais reações foram realizadas sobre eletrodos de Pt_{pc} e sobre as multicamadas $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$ e encontram-se apresentadas na Figura 4.13.

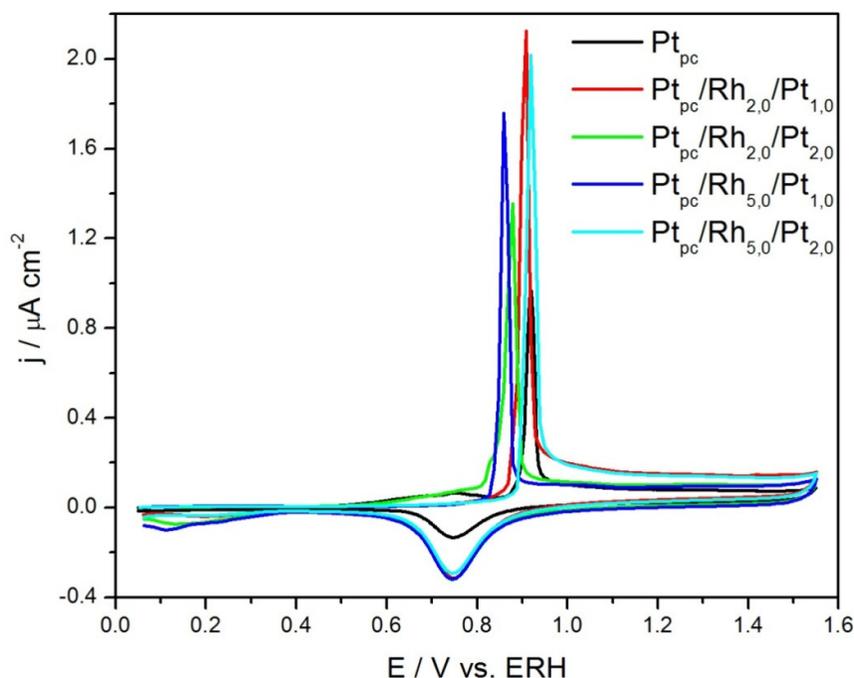


Figura 4.13: Voltametria de eletroxidação da monocamada de CO sobre Pt_{pc} e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$.

Pode ser observado que a densidade de corrente de pico de todas as estruturas foram maiores que a da Pt_{pc} . A multicamada $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$, que apresentou a maior atividade catalítica na oxidação do metanol, obteve a maior densidade de corrente na eletroxidação do CO, porém apresentou apenas um pequeno deslocamento para potenciais mais negativos. A multicamada $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{1,0}$, que também apresentou maior atividade catalítica na oxidação do metanol, mostrou um deslocamento de 10 mV para potenciais mais negativos, além de maior densidade de corrente que a Pt_{pc} , mostrando melhor atividade electrocatalítica desses eletrodos compostos por multicamadas metálicas.

Observa-se também uma mudança na carga de integração dos picos da eletroxidação, conforme mostra a Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Carga de integração dos picos da eletroxidação do monóxido de carbono

Multicamadas	Carga / mC
$Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$	0,81
$Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{2,0}$	0,53
$Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{1,0}$	0,60
$Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{2,0}$	0,52
Pt_{pc}	0,33

A composição $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ obteve uma maior carga e a Pt_{pc} obteve a menor. Isso pode indicar que os mecanismos de adsorção e de eletroxidação do CO nos eletrodos podem ocorrer com velocidades distintas, favorecendo à melhor resposta electrocatalítica neste processo. Comparado com a Pt_{pc} , todos os eletrodos apresentam carga de oxidação maior. Este fato pode ser um indicativo de que ocorreu menor adsorção de CO sobre a Pt_{pc} e, assim, a atividade deste eletrodo frente à oxidação do CO é menor, porém medidas de FTIR *in situ* são necessárias para se verificar tal proposição.

4.3. Preparação da estrutura Pt/Pt_{MM}

Com o objetivo de investigar qual seria o efeito da simples deposição de poucas camadas atômicas de platina sobre o substrato de platina, foram realizados uma série de experimentos eletroquímicas.

Após a obtenção do perfil voltamétrico da platina, conforme já descrito anteriormente, iniciou-se a eletrodeposição de platina sobre a Pt_{pc}, utilizando-se o potencial constante de 0,05 V por 40 segundos, sendo obtida uma monocamada de platina. O número de monocamadas depositadas foi calculado a partir da área do cronoamperograma obtido no depósito. Utilizando a área eletroativa do eletrodo, os cálculos foram realizados com a proporção de que 840 μC ($210 \mu\text{C} \times 4 e^-$ devido aos íons Pt⁴⁺) são equivalentes a 1 monocamada de depósito. Inicialmente, utilizou-se a voltametria cíclica para caracterizar a platina depositada, conforme o voltamograma apresentado na Figura 4.14.

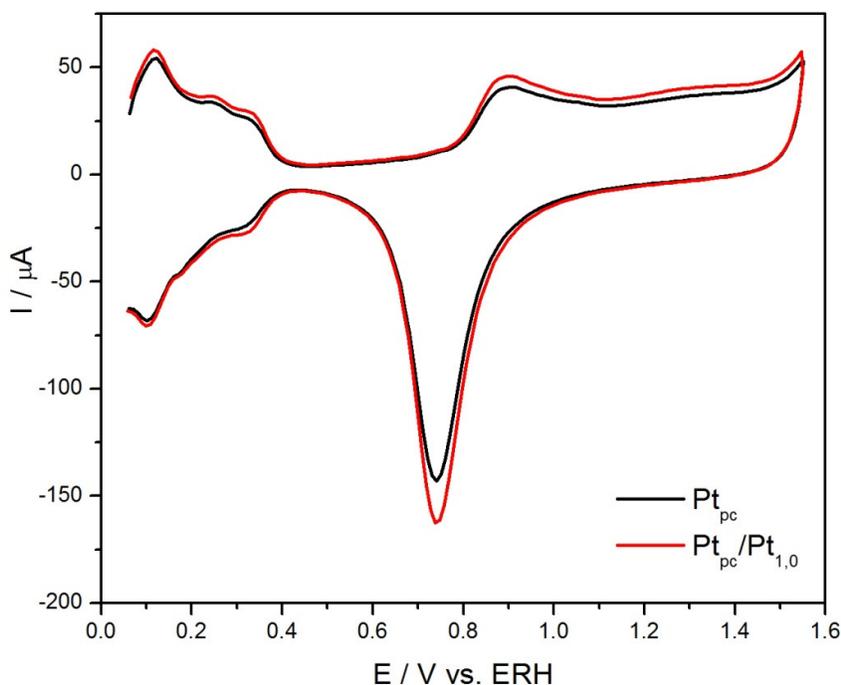


Figura 4.14: Voltametrias cíclicas da Pt_{pc} e Pt_{pc}/Pt_{1,0} entre os potenciais de 0,05 V e 1,55 V em solução de HClO₄ 0,1 M. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. T = 25° C.

Pode-se observar que a área eletroativa da $Pt_{pc}/Pt_{1,0}$ é ligeiramente maior do que a da Pt_{pc} . Apesar da diferença ser pequena, corrigiu-se os valor de áreas eletroativas e iniciamos o estudo do metanol e do CO sobre esta superfície.

4.4. Estudo da oxidação das diferentes moléculas orgânicas sobre Pt/Pt_{MM}

Para o estudo da eletroxidação de metanol e monóxido de carbono de $Pt_{pc}/Pt_{1,0}$ também foram realizadas voltametrias cíclicas entre os potenciais de 0,05 a 1,55 V para se testar a atividade eletrocatalítica da estrutura sintetizada. Todos os dados obtidos foram comparados com os processos que ocorrem para Pt_{pc} .

4.4. 1. Voltametrias Cíclicas de Eletroxidação do Metanol

Observou-se uma variação na densidade de corrente de pico no potencial de 0,9 V na região de varredura anódica no eletrodo $Pt_{pc}/Pt_{1,0}$ na voltametria de eletroxidação de metanol.

Nas medidas realizadas, a Pt_{pc} apresentou uma maior densidade de corrente do que a $Pt_{pc}/Pt_{1,0}$, sendo a corrente de pico 245% maior que a da $Pt_{pc}/Pt_{1,0}$.

Essas variações na densidade de corrente podem ser atribuídas à remoção das espécies adsorvidas/desidrogenadas provenientes da oxidação do metanol pelas espécies presentes na superfície da Pt como, por exemplo, o PtOH[31].

Os voltamogramas podem ser comparados conforme a Figura 4.15.

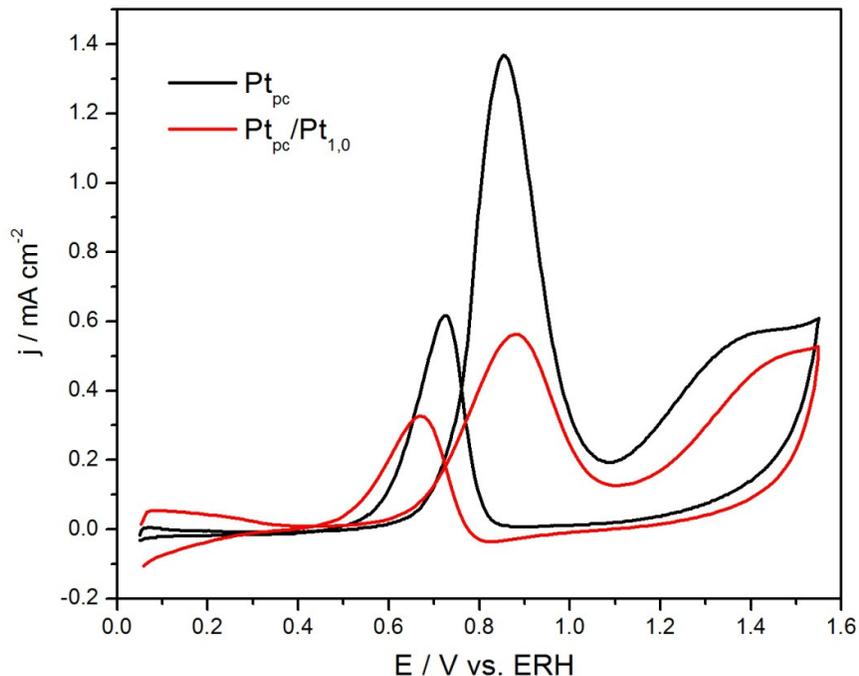


Figura 4.15: Voltametrias cíclicas da eletroxidação do metanol 0,5 M em HClO₄ 0,1 M sobre Pt_{pc} e Pt/Pt_{1,0}. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25^\circ \text{ C}$.

Analisando-se o início do processo de eletroxidação através da normalização do eixo relacionado à densidade de corrente, pois, conforme já descrito, a determinação do início do processo não é influenciada por efeito de área, nota-se que a Pt_{pc} e Pt_{pc}/Pt_{1,0} apresentam o início do processo em 0,6 V.

As curvas normalizadas para a eletroxidação do metanol sobre Pt_{pc} e Pt_{pc}/Pt_{1,0} podem ser observadas na Figura 4.16.

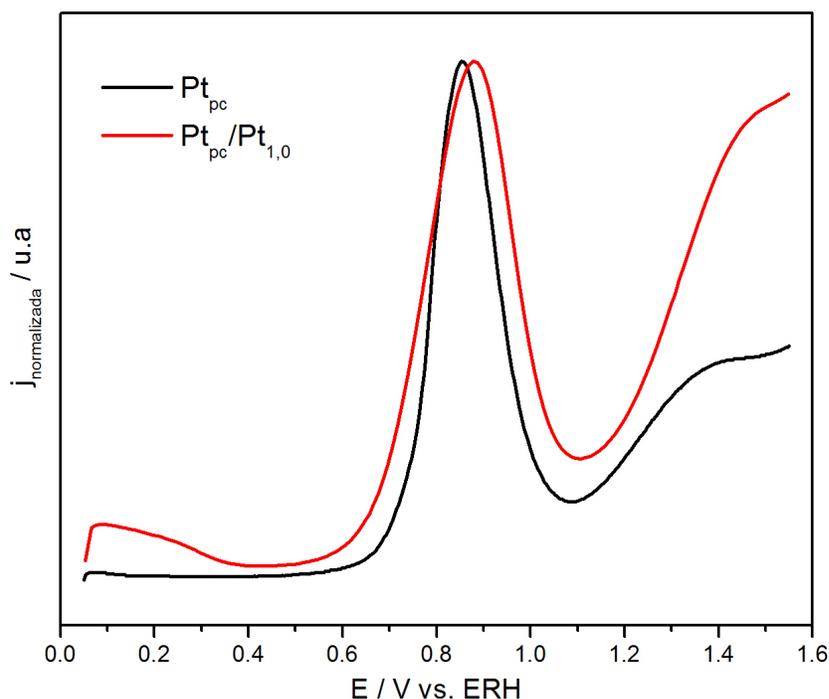


Figura 4.16: Perfil voltamétrico normalizado da eletroxidação do metanol 0,5 M em HClO_4 0,1 M sobre Pt_{pc} e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Pt}_{1,0}$. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$.

A Figura 4.17 representa as derivadas das curvas voltamétricas da Pt_{pc} e da estrutura $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Pt}_{1,0}$. As derivadas atravessam o eixo potencial no potencial de pico da curva voltamétrica, onde $\delta i/\delta E$ torna-se zero. Assim, através da figura, vê-se que a Pt_{pc} apresenta o potencial de pico em 0,85 enquanto $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Pt}_{1,0}$ apresenta em 0,9 V. É observado, também, que o início do processo de eletroxidação do metanol para ambas as estruturas inicia-se aproximadamente no mesmo potencial, conforme já verificado através do perfil voltamétrico normalizado pela densidade de corrente de pico.

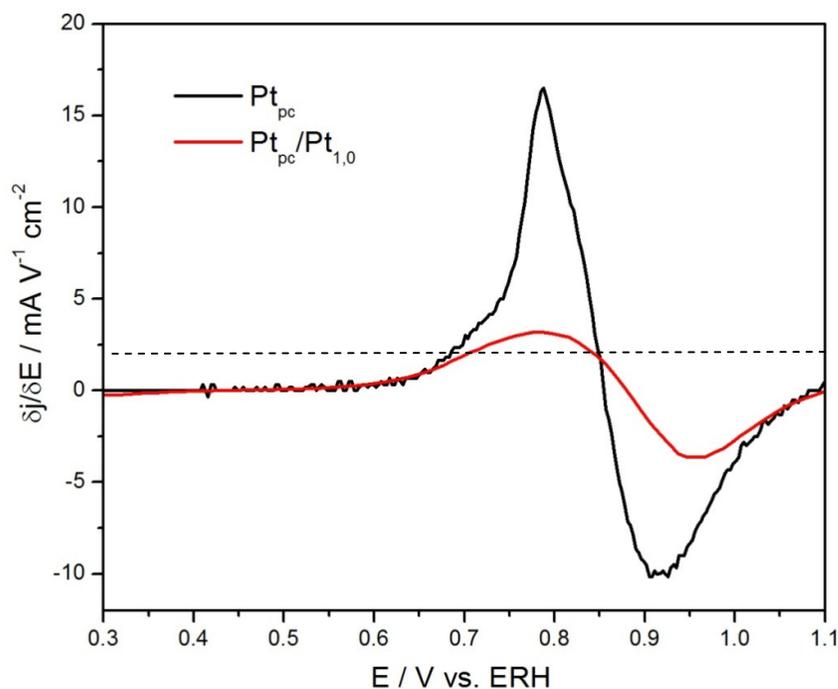


Figura 4.17: Derivada da corrente em função do potencial dos voltamogramas lineares da Pt_{pc} e da estrutura $Pt_{pc}/Pt_{1,0}$.

4.4. 2. Cronoamperometrias de Oxidação do Metanol

Foram realizadas as cronoamperometrias de eletroxidação do metanol a potencial constante de 0,6 V, onde se inicia o processo de eletroxidação do metanol na platina, por 1200 segundos, para testar o efeito dos vários intermediários que se adsorvem fortemente sobre o eletrodo de platina durante o processo de oxidação de metanol. Com isso foram obtidos os cronoamperogramas (Figura 4.18) da Pt_{pc} e da $Pt_{pc}/Pt_{1,0}$.

A partir dos cronoamperogramas abaixo, pode se observar um contínuo decréscimo da corrente com o passar do tempo para ambos os eletrodos, e, além disso, que a densidade de corrente final da Pt_{pc} é superior a da $Pt_{pc}/Pt_{1,0}$ como pode ser observado na Tabela 4.5

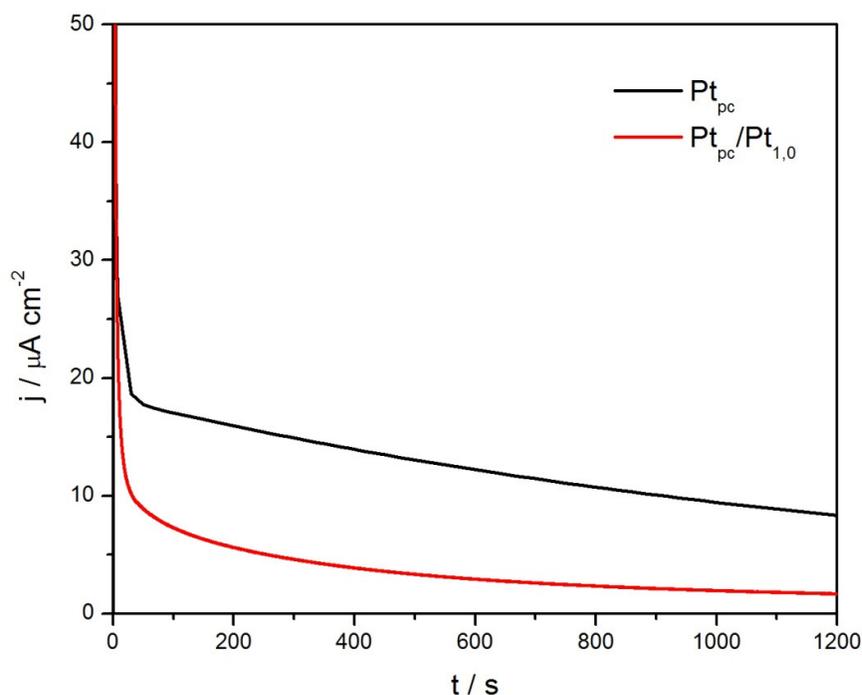


Figura 4.18: Cronoamperometrias de eletrooxidação do metanol 0,5 M em HClO₄ 0,1 M por 1200 s nos eletrodos Pt_{pc} e Pt_{pc}/Pt_{1,0}. E= 0,6 V.

Tabela 4.5: Valores das densidades de correntes no tempo de 1200 segundos.

Estruturas	Densidade de corrente / μA cm ⁻²
Pt _{pc} /Pt _{1,0}	1,7
Pt _{pc}	9,8

Esses cronoamperogramas evidenciam a melhor atividade catalítica para a Pt_{pc} e também menor taxa de adsorção de espécies que envenenam a superfície do eletrodo, impedindo posterior adsorção de espécies orgânicas sobre este. A densidade de corrente apresentada por Pt_{pc} é 576% maior que a da Pt_{pc}/Pt_{1,0}, indicando que a Pt_{pc} possui menor efeito de envenenamento por espécies intermediárias fortemente adsorvidas, por exemplo, CO_{ads} gerado durante a oxidação do metanol.

4.4.3. Voltametrias Cíclicas de Eletroxidação de CO

Conforme já descrito, para os estudos de eletroxidação de CO, saturou-se o gás puro na solução por borbulhamento. Polarizou-se o eletrodo em 0,05 V adsorvendo-se uma monocamada de CO efetuando-se posteriormente 1 ciclo voltamétrico a 100 mV s^{-1} . Tais eletroxidações foram realizadas sobre Pt_{pc} e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Pt}_{1,0}$ e encontram-se na Figura 4.19.

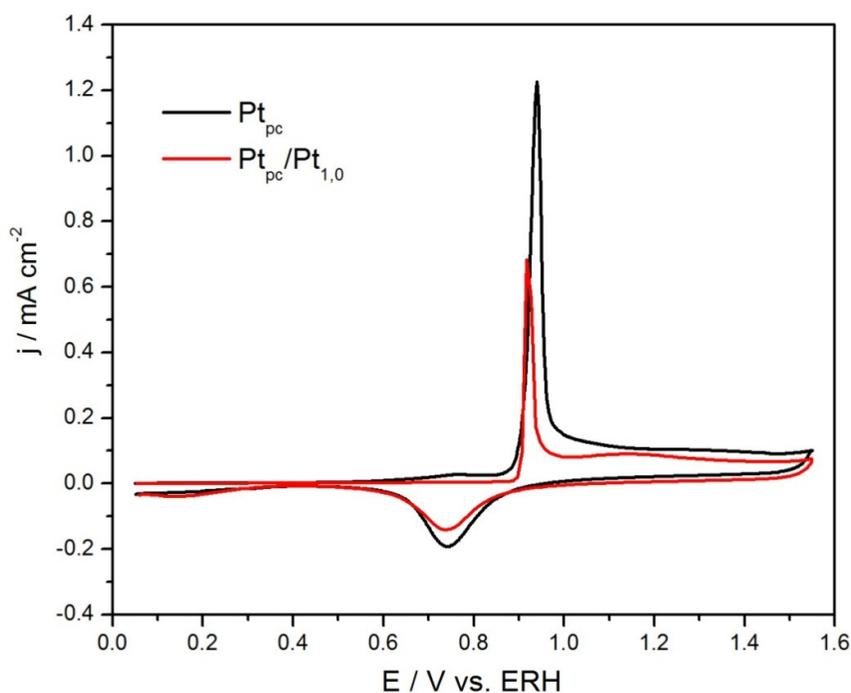


Figura 4.19: Voltametria de eletroxidação da monocamada de CO sobre Pt_{pc} e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Pt}_{1,0}$. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Pode ser observado nessa figura, que a estrutura $\text{Pt}/\text{Pt}_{1,0}$ obteve densidade de corrente menor que a Pt_{pc} e não apresentou deslocamento para potencial mais negativo no potencial de eletroxidação do CO, indicando, assim, menor atividade catalítica que a Pt_{pc} frente a oxidação do monóxido de carbono.

Observa-se também uma mudança na carga de integração dos picos da eletroxidação, conforme mostra a Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Carga de integração dos picos da eletroxidação do monóxido de carbono

Estruturas	Carga / mC
$Pt_{pc}/Pt_{1,0}$	0,22
Pt_{PC}	0,33

A Pt_{pc} obteve uma maior carga e a $Pt_{pc}/Pt_{1,0}$ obteve a menor. Isso pode indicar que os mecanismos de adsorção e de eletroxidação do CO nos eletrodos podem ocorrer com velocidades distintas, favorecendo à melhor resposta eletrocatalítica neste processo. Comparado com a Pt_{pc} , $Pt/Pt_{1,0}$ apresentou carga de oxidação menor, podendo ser um indicativo de que ocorreu menor adsorção de CO sobre a $Pt_{pc}/Pt_{1,0}$ e, assim, a atividade deste eletrodo frente à oxidação do CO é menor, porém medidas de FTIR *in situ* são necessárias para se verificar essa proposição.

Uma conclusão importante que pode ser proposta a partir destes experimentos é que a simples deposição de platina sobre o substrato não levou a otimização das propriedades eletrocatalíticas do material. Desta forma, poderia se propor que os efeitos observados na heteroestruturas $Pt_{pc}/Rh/Pt$ estão relacionados a sobreposição das camadas distintas e que foi preparado um “novo” material nanoestruturado.

4.5. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica bastante útil na investigação dos processos eletroquímicos e amplamente utilizada para caracterização dos processos que ocorrem em um metal imerso em solução. Dessa maneira, para a analogia das atividades eletrocatalíticas das multicamadas metálicas com suas propriedades interfaciais é necessária a determinação de parâmetros tais como resistência da solução, transferência de carga, capacitância interfacial e elementos de circuito envolvidos nos fenômenos estudados.

As medidas de EIE foram realizadas na faixa de potencial de estabilidade da Pt em meio de HClO_4 no intervalo de frequências entre 10 mHz e 10 KHz. O perfil geral dos espectros Nyquist para os eletrodos multicamadas polarizados em diferentes potenciais está representado na Figura 4.20.

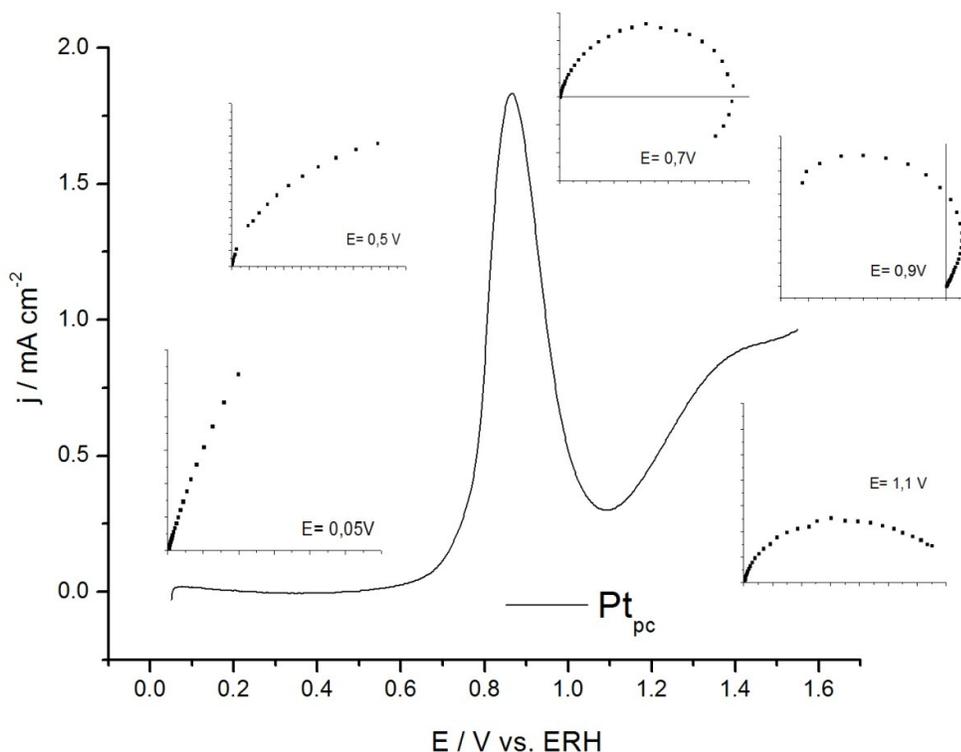


Figura 4.20: Espectros de Nyquist obtidos em vários potenciais de eletroxidação do metanol 0,5 M em HClO_4 0,1 M.

Observa-se que o processo de eletroxidação do metanol sobre as multicamadas metálicas se inicia em aproximadamente 0,6 V. Os espectros de Nyquist obtidos nesse potencial para a Pt_{pc} e multicamadas $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{2,0}/\text{Pt}_{1,0}$, $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{2,0}/\text{Pt}_{2,0}$, $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{5,0}/\text{Pt}_{1,0}$ e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{5,0}/\text{Pt}_{2,0}$ estão mostrados na Figura 4.21.

Nesse potencial, vê-se que as estruturas apresentaram comportamento com diferentes resistências de transferência de carga (R_{tc}). Analisando a Figura 4.21, é possível observarmos que o eletrodo de Pt_{pc} apresenta a maior resistência de transferência de carga ($276970,0 \Omega \text{ cm}^{-2}$), enquanto todos os eletrodos

multicamadas metálicas apresentaram resistências de transferência de carga menor que a Pt_{pc} .

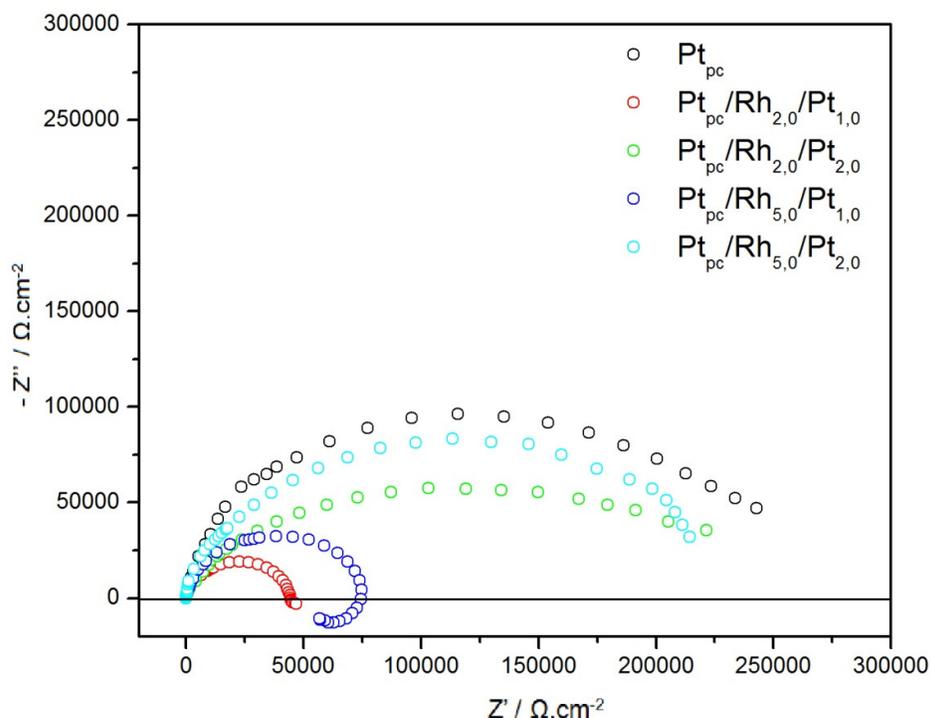


Figura 4.21: Espectros de Nyquist obtidos para Pt_{pc} e multicamadas $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$, $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{2,0}$, $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{1,0}$ e $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{2,0}$. $E=0,6$ V. Metanol 0,5 M em $HClO_4$ 0,1M.

A menor resistência de transferência de carga apresentada pelo eletrodo $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ ($45535,0 \Omega \text{ cm}^{-2}$), e conseqüente incremento na sua atividade eletrocatalítica, está de acordo com os dados de voltametria cíclica e cronoamperometria para a eletroxidação de metanol e monóxido de carbono observados e discutidos anteriormente. O circuito equivalente que melhor descreve estes espectros indica uma resistência da solução (R_s), em série com um elemento de fase constante (CPE1) em paralelo com outra resistência ($R_1=R_{tc}$), que está associada a transferência de carga na interface eletrodo/solução, conforme representado na Figura 4.22:

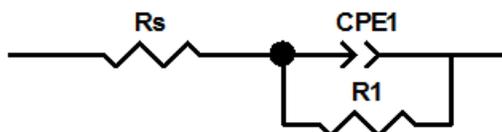


Figura 4.22: Circuito equivalente proposto para a elucidação dos processos interfaciais no potencial de 0,6 V sobre Pt_{pc} e multicamadas $Pt_{pc}/Rh/Pt$, utilizando metanol 0,5 M em $HClO_4$ 0,1M.

Apenas para o eletrodo $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{1,0}$ foi utilizado outro circuito equivalente que será discutido posteriormente (Figura 4.23), pois esta heteroestrutura já apresentou neste potencial um arco indutivo que é relacionado a adsorção de espécies. Este eletrodo também apresentou resistência de transferência de carga menor que Pt_{pc} ($73682 \Omega \text{ cm}^{-2}$), também indicando melhor atividade eletrocatalítica deste, conforme já discutido a partir das voltametrias e cronoamperometria, além do arco indutivo, o que indica que a adsorção de espécies nesse eletrodo iniciou-se em potencial menor que nas outras estruturas. A Tabela 4.7 mostra os valores numéricos dos elementos de circuito referentes aos espectros obtidos para multicamadas polarizadas em 0,6 V na presença de metanol.

Tabela 4.7: Valores numéricos extraídos das simulações para o circuito proposto em $E = 0,6 \text{ V}$.

Multicamadas Metálicas					
Elemento	Pt_{pc}	$Pt/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$	$Pt/Rh_{2,0}/Pt_{2,0}$	$Pt/Rh_{5,0}/Pt_{1,0}$	$Pt/Rh_{5,0}/Pt_{2,0}$
R_s / Ω	17.72	18.48	18.66	19.4	19.19
CPE1 / F	2.864E-6	4.069E-6	3.126E-6	3.768E-6	2.286E-6
n	0.935	0.936	0.937	0.931	0.956
R_3 / Ω	-	-	-	53785	-
L / H	-	-	-	622640	-
R_{tc} / Ω	276970	45535	245126	73682	215000

Entre o potencial de 0,7 e 0,8 V, observam-se processos referentes à adsorção de metanol sobre a Pt_{pc} e as multicamadas metálicas. O circuito que melhor descreve os processos de adsorção é mostrado na Figura 4.23. Esse circuito propõe uma resistência da solução ($R_1 = R_s$) em série com um elemento

de fase constante (CPE1) em paralelo com outra resistência ($R_2 = R_{ic}$), que está associada à transferência de carga, e esta em paralelo com uma resistência ($R_3 = R_0$), relacionada à adsorção, em série com um indutor ($L_1 = L$), associado aos processos de adsorção, verificados no segundo quadrante.

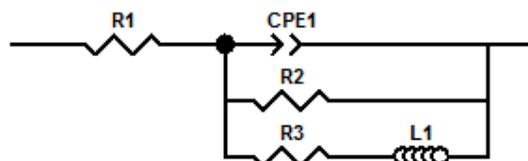


Figura 4.23: Circuito equivalente proposto para a elucidação dos processos interfaciais no potencial de 0,8 V sobre Pt_{pc} e multicamadas $Pt_{pc}/Rh/Pt$, utilizando metanol 0,5 M em $HClO_4$ 0,1M.

A Figura 4.24 mostra os espectros de Nyquist para eletrodos de Pt_{pc} e multicamadas no potencial de 0,8 V.

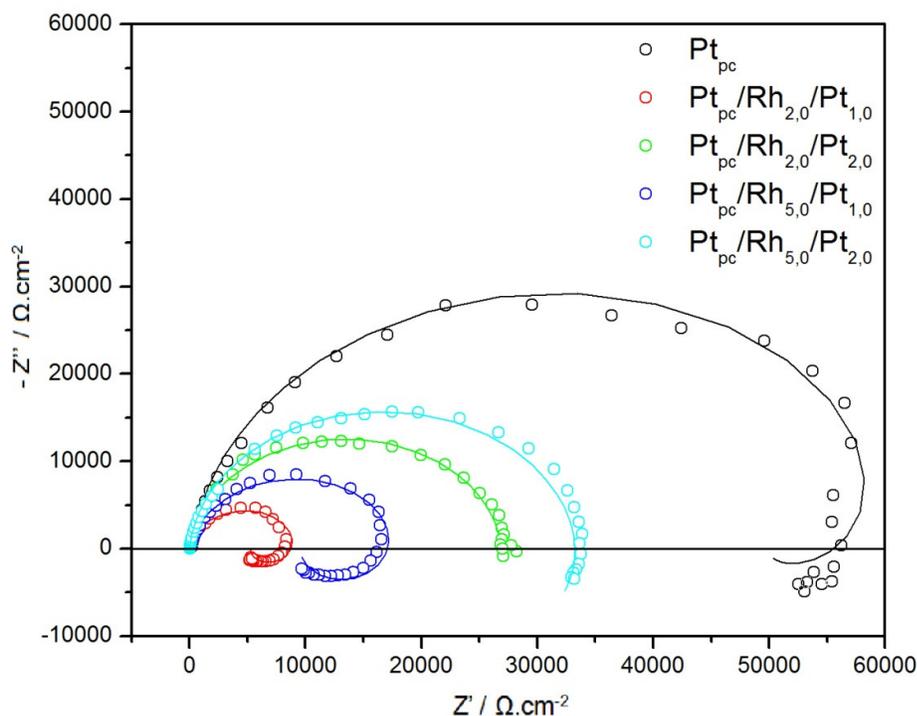


Figura 4.24: Espectros de Nyquist obtidos para Pt_{pc} e multicamadas $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$, $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{2,0}$, $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{1,0}$ e $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{2,0}$. $E = 0,8$ V. Metanol 0,5 M em $HClO_4$ 0,1M.

Os espectros de Nyquist mostram um arco capacitivo em valores de alta frequência e, em baixas frequências, a resposta torna-se indutiva. Este

comportamento está de acordo com dados da literatura[49][50]. Este *loop* observado, foi estudado por *Muller et al.* e está relacionado para a melhora da cinética da eletroxidação do metanol[49].

O comportamento indutivo tem sido explicado por *Muller et al.* utilizando a teoria cinética derivada por Harrington e Conway para a reação envolvendo intermediários adsorvidos[51]:



Quando é assumido que a limitação por transporte de massa não ocorre, a impedância faradaica pode ser expressa como[51]:

$$Z = \frac{1}{A} + \frac{j\omega + C}{B} = \left(\frac{1}{R_\infty} + \frac{1}{R_0 + j\omega L} \right)^{-1} \quad (21)$$

Em que $R_\infty = 1/A$; $R_0 = C/B$ and $L = 1/B$. A, B e C são parâmetros auxiliares definidos como:

$$A = F \left(\frac{\partial r_e}{\partial E} \right)_\theta, \quad B = \frac{F^2}{q_{CO}} \left(\frac{\partial r_e}{\partial \theta} \right)_E \left(\frac{\partial r_{CO}}{\partial E} \right)_\theta \quad \text{e} \quad C = \frac{-F}{q_{CO}} \left(\frac{\partial r_{CO}}{\partial \theta} \right)_E \quad (22)$$

Onde r_e é a taxa líquida de produção de elétrons, r_{CO} é a taxa líquida de produção de CO_{ads} , θ é a fração de superfície recoberta de CO e q_{CO} é a carga necessária para adsorção de CO para completar a cobertura.

Esta expressão para a impedância faradaica conduz ao circuito equivalente mostrado na Figura 4.23, que melhor ajusta esses dados, ou seja, R_s representa a resistência da solução, CPE o elemento de fase constante associado à capacitância da dupla camada, R_{tc} a resistência de transferência de carga

associada com a eletroxidação do metanol, R_0 e L são associados com o processo de adsorção de intermediários formados durante a eletroxidação do metanol.

Os valores extraídos das simulações para os circuitos propostos no potencial de 0,8 V estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Valores numéricos extraídos das simulações para o circuito proposto em $E = 0,8$ V.

Multicamadas Metálicas					
Elemento	Pt_{pc}	Pt/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}	Pt/Rh_{2,0}/Pt_{2,0}	Pt/Rh_{5,0}/Pt_{1,0}	Pt/Rh_{5,0}/Pt_{2,0}
R_s / Ω	19.6	18.72	20.5	19.27	21.07
$CPE1 / F$	5.0325E-6	5.897E-6	3.923E-6	4.146E-6	2.920E-6
n	0.945	0.923	0.956	0.910	0.960
R_3 / Ω	219000	11188	-	9830	6449
L / H	83908	10207	-	14168	1204300
R_{tc} / Ω	54216	9859	26883	14168	33360

Nesse potencial, observa-se que as multicamadas $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$, $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{1,0}$ e $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{2,0}$, apresentaram comportamento indutivo com uma resistência de transferência de carga menor que a apresentada pela Pt_{pc} . Já a multicamada $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{2,0}$ apresentou menor resistência de transferência de carga que a Pt_{pc} , porém não apresentou comportamento indutivo, e o circuito que melhor descreve esse comportamento é o de Randles, apresentado na Figura 4.22.

Assim, os dados obtidos pelo ajuste dos dados experimentais e simulados pelo circuito proposto estão de acordo com os espectros de Nyquist apresentados na Figura 4.24, notando-se maior resistência de transferência de carga para a Pt_{pc} e menor para a multicamada $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$, que apresentou a maior atividade eletrocatalítica, obtendo-se valores de 54216 e 9859 $\Omega \text{ cm}^{-2}$, respectivamente, indicando taxas de transferência de carga maiores durante a eletroxidação do metanol na $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ comparada a Pt_{pc} . A mais alta atividade eletrocatalítica para $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ comparada a Pt_{pc} pode também ser observada nos valores de CPE-P (n). Esses valores observados foram 0,945 e 0,923 para Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$, respectivamente. Para metais ou eletrodos sólidos, a impedância

medida na região de dupla-camada (sem corrente faradaica) segue a lei de potência, tal como aquela para CPE, com um valor de n entre 0,9 e 1,0, e uma explicação física para os valores de CPE é a rugosidade do eletrodo. Esta rugosidade pode estar relacionada com mais espécies orgânicas e maior cobertura de fragmentos sobre a superfície. Portanto, mais altos CPE e conseqüentemente mais baixos CPE-P (n) são relacionados para mais alta adsorção de espécies orgânicas (Tabela 4.8). Como conseqüência, mais espécies orgânicas são adsorvidas na $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ (CPE-P= 0,923) comparada a Pt_{pc} (CPE-P= 0,945). Portanto, os componentes pseudoindutivos podem ser usados como um critério para avaliar as diferentes tolerâncias de CO sobre os diferentes eletrodos.

O comportamento indutivo observado nos espectros da Figura 4.24 está relacionado a um atraso de fase da cobertura CO_{ads} na superfície. A cobertura de CO_{ads} diminui com o aumento do potencial, mas isso ocorre algum tempo após uma perturbação potencial[51]. Os valores indutivos observados para Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ são 83908 e 10207 H, respectivamente. Assim, a lentidão da cobertura de CO_{ads} é maior na Pt_{pc} em comparação com $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$, resultando em uma maior atividade electrocatalítica da multicamada. Isso também ocorre para a multicamada $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{1,0}$ que também apresentou maior atividade electrocatalítica que a Pt_{pc} . Wang *et al.* estudaram PtRu/C e PtRu/C utilizando Nd_2O_3 como agente de dispersão para a eletroxidação do metanol. Os autores também observaram valores indutivos mais baixos para eletrodos com maior atividade electrocatalítica, ou seja, eletrodos PtRu/C utilizando Nd_2O_3 [52]. Portanto, o circuito indutivo na eletroxidação de metanol indica que a cobertura CO_{ads} na superfície da multicamada diminui devido a alterações nas propriedades eletrônicas, e a diminuição no CO_{ads} leva a um aumento da corrente faradaica. Uma explicação para esta observação é que suficientes grupos OH_{ads} são formados nos sítios de Pt da multicamada, sendo esses usados

para oxidar CO_{ads} para diminuir o envenenamento do CO, gerando mais sítios livres de Pt para adsorção de metanol, aumentando, assim, a corrente faradaica.

Nos potenciais de 0,9 e 1,0 V ocorreu o surgimento de resistência de transferência de carga negativa na Pt_{pc} e em todas as estruturas multicamadas metálicas $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$. A Figura 4.25 mostra os espectros de Nyquist para eletrodos de Pt_{pc} e multicamadas no potencial de 1,0 V.

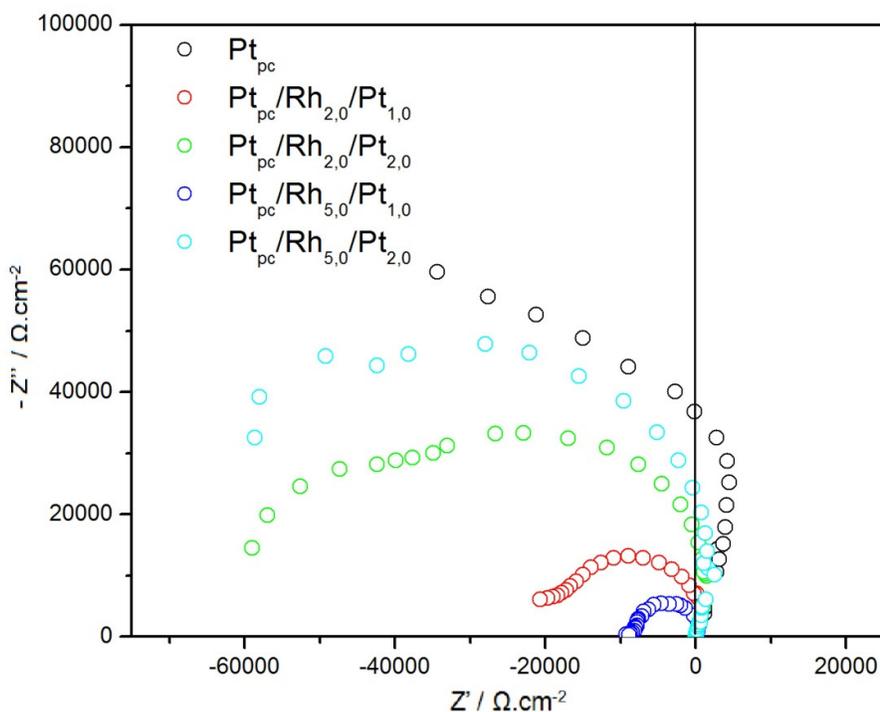


Figura 4.25: Espectros de Nyquist obtidos para Pt_{pc} e multicamadas $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{2,0}/\text{Pt}_{1,0}$, $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{5,0}/\text{Pt}_{2,0}$, $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{5,0}/\text{Pt}_{1,0}$ e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{5,0}/\text{Pt}_{2,0}$. $E = 1,0$ V. Metanol 0,5 M em HClO_4 0,1 M.

Segundo *Palmore et al.*, o aparecimento dessa resistência de transferência de carga negativa está associada a diferentes processos de passivação da superfície eletrodica em estudo, tais como a formação de filmes de óxidos (PtO , PtO_2) que podem ter início a partir de 0,9V sobre eletrodos de Pt_{pc} [53][54]. *Conway et al.* também observaram o aparecimento de resistência de transferência de carga negativa. Os autores estudaram a eletroxidação de ácido

fórmico sobre eletrodos de Pd. Segundo os autores, tais resistências de transferência de carga negativas estão associadas à comportamentos oscilatórios e surgimentos de etapas químicas ou eletroquímicas autocatalíticas envolvendo intermediários[55]. *Ertl et al.* também estudaram a eletroxidação de ácido fórmico sobre eletrodos de Pt modificada com Bi. Neste caso, os autores utilizaram a técnica de impedância eletroquímica para prever oscilações de potencial, e, também observaram regimes de instabilidade espaço-temporal[56].

Capítulo V

5. Conclusões

A partir do planejamento fatorial é possível atribuir os níveis a serem estudados nos experimentos, identificando-se as variáveis do sistema, sendo estes realizados abrangendo as combinações entre as variáveis e os níveis. Assim, através do controle da espessura da camada intermediária de ródio e da camada externa de platina, utilizando-se a técnica de cronoamperometria, é possível preparar as multicamadas metálicas, e a caracterização dos eletrodepósitos é realizada por voltametria cíclica.

Observa-se que os depósitos das multicamadas alteraram as propriedades eletrocatalíticas da Pt_{pc} , provocando um aumento na densidade de corrente de pico para os eletrodos preparados. A multicamada que apresentou a melhor atividade eletrocatalítica em relação a Pt_{pc} em metanol foi a $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$, tendo um incremento de 283% na densidade de corrente de pico, e a $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{2,0}$ foi a multicamada que apresentou a menor densidade de corrente de pico e, conseqüentemente, a menor atividade eletrocatalítica, mas mesmo assim maior que a Pt_{pc} .

Através da cronoamperometria de eletroxidação do metanol foi possível notar também uma menor taxa de adsorção das espécies que envenenam a superfície do eletrodo, observando-se que a menor taxa foi notada na multicamada que apresentou a maior densidade de corrente de pico. Além disso, as eletroxidações do monóxido de carbono apresentaram deslocamento no potencial para valores mais negativos e diferenças na carga de integração dos picos das eletroxidações, indicando maiores atividades eletrocatalíticas das multicamadas.

Utilizando-se a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), que é uma técnica bastante útil na investigação dos processos eletroquímicos e amplamente utilizada para caracterização dos processos que ocorrem em um metal imerso em solução, nota-se que as multicamadas apresentam diferentes resistências de transferência de carga, sendo estas menores que a encontrada na Pt_{pc} , indicando melhor atividade catalítica das multicamadas.

Capítulo VI

6. Referências Bibliográficas

- [1] FREITAS R. G., Preparação e caracterização de filmes de platina metálica preparados utilizando o método de precursores poliméricos. São Carlos - Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 2006. Dissertação de Mestrado, 122 p.
- [2] PROFETI L. P. R., Estudo da atividade eletrocatalítica de eletrodos a base de platina, rutênio e estanho preparados pelo processo Pechini na oxidação de pequenas moléculas orgânicas, Ribeirão Preto - Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de São Paulo - USP, 2004. Tese de Doutorado, 145 p.
- [3] VILLULLAS, H.M.; TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R.; "Células a combustível". Química Nova na Escola 15 (2002) 28.
- [4] SANTOS, G.;VALDERI, P.; TREMILIOSI, G. "Correlação entre a Estrutura Atômica Superficial e o Processo de Adsorção-Dessorção Reversível de Hidrogênio em Eletrodos Monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110)". Química Nova 24 (2001) 856.
- [5] SHIVHARE, M.R.; ALLEN, R.G.; SCOTT, K.; MORRIS, A. J.; MARTIN, E.B."A kinetic model for the direct methanol fuel cell anode based on surface coverage" J.Electroanal. Chem. 595 (2006) 145.
- [6] LERHUN, Â.; DELIME, F.; LAMY, C.; LIMA, A.; COUTANCEAU, C.; LE, J.;"Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)" J. Power Sources, 105 (2002) 283.
- [7] VIELSTICH, W.; " Electrochemical energy conversion: methanol fuel cell as example" J. Brazilian Chem. 4 (2003) 503.
- [8] VIELSTICH, W.;LAMM, A.; GASTEIGER,H.; in: Handb. Cells Fundam. Technol. Appl., 2003: p. 449.
- [9] EAGLESHAM, D.J.; CERULLO, M.; "Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100)" Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 1943
- [10] MEDEIROS-RIBEIRO, G.; BRATKOVSKI, A.M.; KAMINS, T.I.; OHLBERG, D.A.A.; WILLIAMS, R.S.;"Shape Transition of Germanium

Nanocrystals on a Silicon (001) Surface from Pyramids to Domes" *Science* 279 (1998) 353.

- [11] BLUM, W.; "The structure and properties of alternately deposited metals." *Trans. Am. Electrochem. Soc.* 40 (1921) 307.
- [12] BRENNER, A.; *Electrodepos. Alloy.* 2 (1963) p589.
- [13] COHEN, U.; KOCH, F.B.; SARD, R.; "The effect of composition profile shape on the strength of metallic multilayer structures" *J. Electrochem. Soc.* 138 (1987) 1983.
- [14] PAULOVIC, M. SCHLESINGER, M.; *Fundamentals of electrochemical deposition*, 1998.
- [15] FRANCIS, S.M.; CORNEILLE, J.; GOODMAN, D.W.; BOWER, M.; "The adsorption and oxidation of methanol on thin palladium films" *Surf. Sci.* 364 (1996) 30.
- [16] 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 (2006) 212.
- [17] 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 (2005) 177.
- [18] 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 (2010) 7622.
- [19] FREITAS, R.G.; ANTUNES, E.; PEREIRA, E.C.; "CO and methanol electrooxidation on Pt/Ir/Pt multilayers electrodes" *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 1999.
- [20] 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 (2011) 1147.
- [21] KLIBER, L.A.; EL-AZIZ, A.M.; HOYER, R.; KOLB, D.M.; "Tuning Reaction Rates by Lateral Strain in a Palladium Monolayer" *Angewandete Chemie Int.* 44 (2005) 2080.

- [22] BLYHOLDER, G.;"Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide" *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2772.
- [23] HAMMER, B.; NIELSEN, O.H.; NORSKOV, J.K.;"Structure sensitivity in adsorption: CO interaction with stepped and reconstructed Pt surfaces" *Catal. Lett.* 46 (1997) 31.
- [24] CHRISTOFFERSEN, E.; LIU, P.; RUBAN, A.; SKRIVER, H.L.; NORSKOV, J.K.;"Anode Materials for Low-Temperature Fuel Cells: A Density Functional Theory Study" *J. Catal.* 199 (2001) 123.
- [25] CHEN, A.; HINDLE, P.H.;"Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties, and applications" *Chem. Rev.* 110 (2010) 3767.
- [26] CAMARA, G.A.; GOMES, J.F.; BERGAMASKI, K.; TEIXEIRA-NETO, E.; NART F.C.;"CO electrooxidation on Pt nanoparticles in acidic solution: A FTIRS and DEMS study" *J. Electroanal. Chem.* 617 (2008) 171.
- [27] ORTS, J.M.; GOMEZ, 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 (1994) 1519.
- [28] FELIU, J.M.; ORTS, J.M.; GOMEZ, 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 (1994) 265.
- [29] PAFFETT, M.T.; CAMPBELL, C.T.; WINDHAM, R.G; KOEL, B.E.;"AMultitechnique Surface Analysis Study of the Adsorption of H₂, CO, and O₂ on Bi/Pt(111) Surfaces" *Surf. Sci.* 207 (1989) 274.
- [30] H.A. GASTEIGER, N.M. MARKOVIC, P.N. ROSS."Electrocatalysis on bimetallic and alloy surfaces" *Catal. Lett.* 36 (1996) 1.
- [31] E.A. BATISTA, G.R.P. MALPASS, A. J. MOTHEO, T. IWASITA. "New Mechanistic Aspects of. Methanol Oxidation" *J. Electroanal. Chem.* 571 (2004) 273.
- [32] IWASITA, T.;"Electrocatalysis of methanol oxidation" *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 3663.

- [33] LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUNTANCEAU, C.; LÉGER, J. M.; "Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells" *J. Power Sources*. 105 (2002) 283.
- [34] BEDEN, B.; LAMY, C.; BEWTCK, A.; KUNINATSUK.; "Electrosorption of methanol on a platinum electrode. IR spectroscopic evidence for adsorbed co species" *J. Electroanal. Chem.* 121 (1981) 343.
- [35] KUNIMATSU, K.; "Infrared spectroscopic study of methanol and formic acid adsorbates on a platinum electrode: Part I. Comparison of the infrared absorption intensities of linear CO_(a) derived from CO, CH₃OH and HCOOH" *J. Electroanal. Chem.* 213 (1986) 149.
- [36] CHEN, Y.X.; MIKI, A.; YE, S.; SAKAI, H.; OSAWA, M.; "Formate, an Active Intermediate for Direct Oxidation of Methanol on Pt Electrode" *J. Am. Chem.* 125 (2003) 3680.
- [37] YAJIMA, T.; UCHIDA, H.; WATANABE, M.; "In-Situ ATR-FTIR Spectroscopic Study of Electro-oxidation of Methanol and Adsorbed CO at Pt–Ru Alloy" *J. Phys. Chem.* 108 (2004) 2654.
- [38] IWASITA, T.; VIELSTICH, W.; "New in-situ IR results on adsorption and oxidation of methanol on platinum in acidic solution" *J. Electroanal. Chem.* 250 (1988) 451.
- [39] LIAO, L.W.; LIU, S.X.; TAO, Q.; GENG, B.; ZHANG, P.; WANG, C.M.; "A method for kinetic study of methanol oxidation at Pt electrodes by electrochemical in situ infrared spectroscopy" *J. Electroanal. Chem.* 650 (2011) 233.
- [40] KABBABI, A.; FAURE, R.; DURAND, R.; BEDEN, B.; HAHN, F.; LEGER, J.M.; LAMY, C.; "In situ FTIRS study of the electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol at platinum-ruthenium bulk alloy electrodes" *Electroanal. Chem.* 444 (1998) 41.
- [41] TRASSATI, S.; PETRI, O.A.; "Real surface area measurements in electrochemistry" *J. Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 711.
- [42] FARIAS, J.S. Adsorção e oxidação eletrocatalítica de monóxido de carbono em superfícies de platina atômica bem-orientadas. São Carlos - Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química de São Carlos - USP, 2011. Tese de Doutorado, 160 p.

- [43] OLIVEIRA, R.T.S.; SANTOS, M.C.;BULHÕES, L.O.S.;PEREIRAE.C.;"Rh electrodeposition on Pt in acidic medium: a study using cyclic voltammetry and an electrochemical quartz crystal microbalance" J. Electroanal. Chem. 569 (2004) 233.
- [44] ZERIHUN, T.; GRÜNDLER,P.; "Oxidation of formaldehyde, methanol, formic acid and glucose at ac heated cylindrical Pt microelectrodes" J. Electroanal. Chem. 441 (1998) 57.
- [45] MURTHY, A.; MANTHIRAM, A.;"Application of Derivative Voltammetry in the Analysis of Methanol Oxidation Reaction" J. Phys. Chem. C. 116 (2012) 3827.
- [46] WANG, Z.B.;ZUO, P.; YIN, G.P.; "Effect of W on activity of Pt–Ru/C catalyst for methanol electrooxidation in acidic medium" J. Alloys Compd. 479 (2009) 395.
- [47] CHEN, Y.;ZHOU, Y.; TANG, Y.; LU, T.;"Electrocatalytic properties of carbon-supported Pt-Ru catalysts with the high alloying degree for formic acid electrooxidation" J. Power Sources. 195 (2010) 4129.
- [48] LI, X.; QIU, X.; YUAN, H.; CHEN, L.; ZHUW.;"Size-effect on the activity of anodic catalysts in alcohol and CO electrooxidation" J. Power Sources. 184 (2008) 353.
- [49] MULLER, J.T.;URBAN, P.M.;HOLDERICH,W.F.; "Characterization of direct methanol fuel cells by ac impedance spectroscopy"J. Power Sources.75 (1998) 139.
- [50] SELAND, F.; TUNOLD, R.; HARRINGTON,D.A.;"Impedance study of methanol oxidation on platinum electrodes" Electrochim. Acta. 51 (2006) 3827.
- [51] D.A. HARRINGTON, CONWAYB.E.; "ac Impedance of Faradaic reactions involving electrosorbed intermediates-I. Kinetic theory"(1987).
- [52] CHEN, L.; GUO, M.; ZHANG, H.F.; WANG,X.D.; "Characterization and electrocatalytic properties of PtRu/C catalysts prepared by impregnation-reduction method using Nd₂O₃ as dispersing reagent" Electrochim. Acta. 52 (2006) 1191.
- [53] MELNICK, R.E.; PALMORE, G.T.R; "Time-Dependent Impedance of the Electro-oxidation of Methanol on Polished Polycrystalline Platinum"J. Phys. Chem. B. 105 (2001) 9449.

- [54] MELNICK, R.E.; PALMORE, G.T.R; "Impedance Spectroscopy of the Electro-oxidation of Methanol on Polished Polycrystalline Platinum J. Phys. Chem. B. 105 (2001) 1012.
- [55] TIAN, M.; CONWAY, B.E.;"Phenomenology of oscillatory electro-oxidation of formic acid at Pd: role of surface oxide films studied by voltammetry, impedance spectroscopy and nanogravimetry" J. Electroanal. Chem. 581 (2005) 176.
- [56] LEE, J.;STRASSER, P.; EISWIRTH, M.; ERTL, G.;"Electrochemical oscillations in the methanol oxidation on Pt" Electrochim. Acta. 47 (2001) 501.