

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

**ESTUDO DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE MOLÉCULAS
ORGÂNICAS PEQUENAS SOBRE MULTICAMADAS
METÁLICAS Pt_{pc}/Rh/Pt e Pt_{pc}/Ru/Pt UTILIZANDO FTIR *IN
SITU***

Camila Daiane Ferreira da Silva*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTORA EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto C. Pereira de Souza

*** Bolsista CNPq**

**São Carlos - SP
2018**

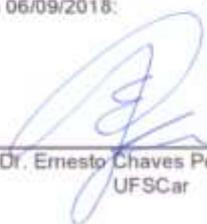


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

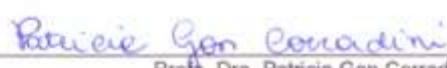
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Camila Daiane Ferreira da Silva, realizada em 06/09/2018:



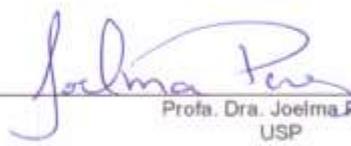
Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza
UFSCar



Profa. Dra. Patricia Gon Corradini
UFSCar



Prof. Dr. Márcio Weber Paixão
UFSCar



Profa. Dra. Joéima Perez
USP



Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira
UNICAMP

*Dedico esta tese a minha mãe Renata,
ao meu pai Dedé e aos meus irmãos
Luan e Gabriel.*

"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

*"Para ser grande, sê inteiro: nada
Teu exagera ou excluí.
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és
No mínimo que fazes.
Assim em cada lago a lua toda
Brilha, porque alto vive. "*

Ricardo Reis

"Às vezes, temos que nos perder para nos encontrarmos. E às vezes, nos encontramos apenas para nos perdermos de novo. Você nem sempre pode controlar as coisas que vão te ajustar a deriva. E enquanto você fica parado olhando para a vida que você está para deixar para trás, você tem que aceitar que acabou, está perdido, assim como você. Tudo que você pode fazer agora é ficar bem firme e tentar permanecer aberto para onde quer que o vento te leve depois. "

G.A.

AGRADECIMENTOS

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

À Prof^a. Dr^a. Lúcia Mascaro e Prof. Dr. Elton Sitta pelo auxílio no que fosse necessário no laboratório de eletroquímica.

À Prof^a. Carmem Lúcia Junqueira pela oportunidade inicial nos estudos.

Aos colegas do grupo Nanofael por contribuírem para minha formação ao longo desses anos, desde minha iniciação científica.

Ao Renatão e Patrícia pela grande ajuda e discussões sobre eletrocatalise.

Ao Robert, Lorena, Alessandra e Roger pela amizade, risadas e apoio em tantos momentos, formando a família que o laboratório de eletroquímica me proporcionou.

Ao Moisés e Helena pela amizade, por sempre me apoiarem e por tantas vezes me esperarem até o final dos experimentos.

Ao pessoal da salinha mais animada da eletroquímica, Lorena, Cristian, Marina, Willian, Roger e Leandro, pelas conversas e inúmeros cafés.

Aos amigos de Sanca: Milli, Josi, Carlos, Tiago, Naihara e Rapher, por sempre estarem presentes.

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

Aos amigos do laboratório: Hugo, Fagiani, Murilo, Lázaro, Mariana, Magno, Dyovani, Marcos, Eduardo, Isabela e Kaline, por todo o apoio e pelas conversas.

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

Às secretarias da pós, sempre dispostas a ajudar.

Aos técnicos Ademir, Cláudio e Edilson, por sempre estarem presentes para auxiliar no que fosse necessário para a realização deste trabalho.

À CNPq pela bolsa concedida.

Lista de Abreviaturas

ATR-SEIRAS – *Attenuated total reflection surface-enhanced infrared absorption*

CA – Cronoamperometria

DFT – Teoria de densidade funcional

ERH – Eletrodo reversível de hidrogênio

FTIR *in situ* – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier *in situ*

GMR – Efeito de magnetoresistência gigante

IR – Espectroscopia de infravermelho

j – Densidade de corrente

MCT – Telureto de cádmio e mercúrio

MM – Multicamadas metálicas

Pt_{pc} – Platina policristalina

R – Reflectância em determinado potencial

R₀ – Reflectância no potencial de referência

SFG – Espectroscopia de geração de soma de frequências infravermelho visível

t – Tempo

UHV – Ultra alto vácuo

UPD – *Under potential deposition*

v – Velocidade de varredura

VC – Voltametria cíclica

vs – *Versus*

θ – Grau de recobrimento de superfície

Lista de Tabelas

TABELA 3.1 - Condições para a eletrodeposição das camadas intermediária (Rh ou Ru) e externa (Pt).	21
TABELA 4.1 - Níveis e variáveis estudadas no planejamento fatorial 2^2 para a obtenção das heteroestruturas.	32
TABELA 4.2 - Efeitos principais e de interação nas densidade de corrente de pico (j) e potencial de <i>onset</i> (E_{onset}) para o planejamento fatorial 2^2 para a multicamada metálica Pt _{pc} /Rh/Pt.....	37
TABELA 4.3 - Bandas relacionadas aos intermediários e produtos da reação de eletro-oxidação do metanol ^[60,61,62,63]	39
TABELA 4.4 - Efeitos principais e de interação das respostas obtidas para o planejamento fatorial 2^2 para a multicamada metálica Pt _{pc} /Ru/Pt.	53
TABELA 4.5 - Bandas relacionadas aos intermediários e produtos da reação de eletro-oxidação do metanol.....	66
TABELA 4.6 - Efeitos principais e de interação das respostas obtidas para o planejamento fatorial 2^2 para a multicamada metálica Pt _{pc} /Rh/Pt na eletro-oxidação do metanol em meio alcalino.	76
TABELA 4.7 - Valores das densidades de correntes no tempo de 1800 segundos.....	81

Lista de Figuras

FIGURA 3.1 - Foto das células eletroquímicas utilizadas: a) para preparação das multicamadas metálicas e realização dos experimentos de eletro-oxidação de álcoois e b) para os experimentos espectroscópicos de FTIR in situ.....	17
FIGURA 3.2 - Configuração de FTIR com prisma de CaF_2 , eletrólito e adsorbato ^[52]	23
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 mol L^{-1} . $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T= 25^\circ \text{ C}$	26
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 mol L^{-1} . $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T= 25^\circ \text{ C}$	27
FIGURA 4.3 - Cronoamperogramas para a eletrodeposição de a) Rh por 1800s e de b) Ru por 600s sobre Pt_{pc} , utilizando-se o potencial constante de 0,05 V.....	28
FIGURA 4.4 - Voltametrias cíclicas: a) Pt_{pc} e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}$ e b) Pt_{pc} e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}$ entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V nas soluções de deposição. $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T= 25^\circ \text{ C}$	29
FIGURA 4.5 – Exemplo de cronoamperograma para a eletrodeposição de Pt sobre $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}$ utilizando-se o potencial constante de 0,05 V por 20 s.....	30
FIGURA 4.6 - Voltametrias cíclicas: a) Pt_{pc} , $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}$ e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$ e b) Pt_{pc} , $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}$ e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}/\text{Pt}$ entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V em solução de HClO_4 0,1 mol L^{-1}	31
FIGURA 4.7 - Voltametrias cíclicas de eletro-oxidação de metanol sobre Pt_{pc} e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$ entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V, em metanol 0,5 mol L^{-1} em HClO_4 0,1 mol L^{-1} . Inset: Início do processo de eletro-oxidação de metanol sobre Pt_{pc} e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$. $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T= 25^\circ \text{ C}$	34
FIGURA 4.8 - Representação das respostas obtidas no planejamento fatorial 2^2 para multicamadas metálicas $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$: a) densidade de corrente de pico e b) potencial de <i>onset</i>	35

FIGURA 4.9 - Densidades de corrente finais das cronoamperometrias no potencial de 0,6 V, no tempo de 1200 s, para Pt _{pc} e todas as composições de Pt _{pc} /Rh/Pt.....	37
FIGURA 4.10 - Espectros de FTIR <i>in situ</i> em função do potencial para eletro-oxidação de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ sobre Pt _{pc} . E _{ads} = 0,05 V. Resolução: 8 cm ⁻¹	40
FIGURA 4.11 - Séries de espectros ATR-SEIRA registrado simultaneamente com o experimento de eletro-oxidação de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ no eletrodo de Pt _{pc} . Resolução 8 cm ⁻¹ . 15 scans.....	42
FIGURA 4.12 – Relação entre as áreas das bandas de CO _L (2060 cm ⁻¹), CO _B (1840 cm ⁻¹) e formiato (1320 cm ⁻¹) para Pt _{pc} em função do potencial.	43
FIGURA 4.13 - Espectros de FTIR <i>in situ</i> em função do potencial para eletro-oxidação de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ sobre Pt _{pc} /Rh _{2,0} /Pt _{1,0} . E _{ads} = 0,05 V. Resolução: 8 cm ⁻¹	46
FIGURA 4.14 - Relação entre as áreas das bandas de CO ₂ (2340 cm ⁻¹) e metanol (2842 cm ⁻¹ e 2954 cm ⁻¹) para Pt _{pc} e Pt _{pc} /Rh _{2,0} /Pt _{1,0} em função do potencial.....	47
FIGURA 4.15 - Representação simplificada da proposta para o mecanismo de reação da eletro-oxidação do metanol sobre Pt _{pc} e Pt _{pc} /Rh _{2,0} /Pt _{1,0} ^[70]	48
FIGURA 4.16 - Voltametrias cíclicas de eletro-oxidação de metanol sobre Pt _{pc} e Pt _{pc} /Ru/Pt entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V, na solução de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ . v= 100 mV s ⁻¹ . T= 25°C.....	49
FIGURA 4.17 – Voltametrias lineares de eletro-oxidação de metanol sobre Pt _{pc} e Pt _{pc} /Ru/Pt entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V, na solução de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ . v= 100 mV s ⁻¹ . T= 25°C. <i>Inset</i> : início do processo de eletro-oxidação do metanol sobre as estruturas.....	50
FIGURA 4.18 - Densidades de corrente normalizadas pela densidade de corrente de pico para Pt _{pc} e todas as composições de Pt _{pc} /Ru/Pt.	51
FIGURA 4.19 - Representação das respostas obtidas no planejamento fatorial 2 ² para multicamadas metálicas Pt _{pc} /Ru/Pt.	52

FIGURA 4.20 - Densidades de corrente finais das cronoamperometrias no potencial de 0,6 V, no tempo de 1200 s, para Pt _{pc} e todas as composições de Pt _{pc} /Ru/Pt.....	53
FIGURA 4.21 - Espectros de FTIR <i>in situ</i> em função do potencial para eletro-oxidação de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ sobre Pt _{pc} /Ru _{5,0} /Pt _{2,0} . E _{ads} = 0,05 V. Resolução: 8 cm ⁻¹	55
FIGURA 4.22 - Relação entre as áreas das bandas de CO ₂ (2340 cm ⁻¹) e metanol (2842 cm ⁻¹ e 2954 cm ⁻¹) para Pt _{pc} e Pt _{pc} /Ru _{5,0} /Pt _{2,0}	56
FIGURA 4.23 - Densidades de correntes de pico no potencial 0,9 V da Pt _{pc} e de todas as composições de multicamadas metálicas Pt _{pc} /Rh/Pt e Pt _{pc} /Ru/Pt.	57
FIGURA 4.24 - Áreas das bandas de CO ₂ para Pt _{pc} , Pt _{pc} /Rh _{2,0} /Pt _{1,0} e Pt _{pc} /Ru _{5,0} /Pt _{2,0}	58
FIGURA 4.25 - Voltametrias cíclicas da eletro-oxidação do etanol 0,5 mol L ⁻¹ em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ sobre Pt _{pc} e Pt _{pc} /Rh _{2,0} /Pt _{1,0} . v= 50 mV s ⁻¹ . T= 25° C.....	60
FIGURA 4.26 - Voltametrias cíclicas da eletro-oxidação do etanol 0,5 mol L ⁻¹ em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ sobre Pt _{pc} e Pt _{pc} /Ru _{5,0} /Pt _{2,0} . v= 50 mV s ⁻¹ . T= 25° C.....	61
FIGURA 4.27 - Espectros de FTIR <i>in situ</i> em função do potencial para eletro-oxidação de etanol 0,5 mol L ⁻¹ em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ sobre Pt _{pc} . E _{ads} = 0,05 V. Resolução: 8 cm ⁻¹	64
FIGURA 4.28 - Espectros de FTIR <i>in situ</i> em função do potencial para eletro-oxidação de etanol 0,5 mol L ⁻¹ em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ sobre Pt _{pc} /Rh _{2,0} /Pt _{1,0} . E _{ads} = 0,05 V. Resolução: 8 cm ⁻¹	65
FIGURA 4.29 - Espectros de FTIR <i>in situ</i> em função do potencial para eletro-oxidação de etanol 0,5 mol L ⁻¹ em HClO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ sobre Pt _{pc} /Ru _{5,0} /Pt _{2,0} . E _{ads} = 0,05 V. Resolução: 8 cm ⁻¹	66
FIGURA 4.30 – Esquema para o mecanismo de eletro-oxidação do etanol sobre platina em meio ácido ^[79]	67
FIGURA 4.31 – Voltametria cíclica da Pt _{pc} entre os potenciais de 0,05 e 1,5 V em solução de NaOH 0,1 mol L ⁻¹ . v= 100 mV s ⁻¹ . T= 25° C.....	68

FIGURA 4.32 - Voltametrias cíclicas da Pt_{pc} e Pt_{pc}/Rh entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V em solução de NaOH 0,1 mol L ⁻¹ . $v= 100$ mV s ⁻¹ . T= 25° C.	70
FIGURA 4.33 - 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 NaOH 0,1 mol L ⁻¹ . $v= 100$ mV s ⁻¹ . T= 25° C.	71
FIGURA 4.34 - Voltametrias cíclicas da eletro-oxidação do metanol 0,5 mol L ⁻¹ em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ sobre Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Rh/Pt$. Inset: Início do processo de eletro-oxidação de metanol sobre Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Rh/Pt$. $v= 100$ mV s ⁻¹ . T= 25°C.	73
FIGURA 4.35 – Densidade de corrente normalizadas das voltametrias cíclicas da eletro-oxidação do metanol 0,5 mol L ⁻¹ em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ sobre Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Rh/Pt$. $v= 100$ mV s ⁻¹ . T= 25° C.	74
FIGURA 4.36 - Representação das respostas obtidas no planejamento fatorial 2 ² para multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Ru/Pt$	75
FIGURA 4.37 - Cronoamperometrias de eletro-oxidação do metanol 0,5 mol L ⁻¹ em NaOH 0,1 mol L ⁻¹ por 1800 s nos eletrodos Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$. E= 0,6 V.	76

Resumo

ESTUDO DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS PEQUENAS SOBRE MULTICAMADAS METÁLICAS $Pt_{pc}/Rh/Pt$ e $Pt_{pc}/Ru/Pt$ UTILIZANDO FTIR *IN SITU*. A modificação de eletrodos a base de platina para a otimização da eficiência das células a combustível direto vem gerando um grande interesse científico, devido aos problemas associados ao envenenamento da superfície catalítica. Além disso, a utilização de combustíveis renováveis é uma vantagem importante para estes sistemas por associarem o alto rendimento dos motores elétricos com a baixa emissão de poluentes. Desta maneira, inúmeros materiais, como ligas e estruturas multicamadas metálicas (MM), e combustíveis como moléculas orgânicas pequenas têm sido estudados pela comunidade científica. Neste trabalho, foram desenvolvidas multicamadas metálicas do tipo $Pt_{pc}/M/Pt$, em que ródio ou rutênio foram usados como camada intermediária, e foram investigadas suas atividades catalíticas para a eletro-oxidação de metanol e etanol em meio ácido. Para tanto, a voltametria cíclica (VC) e a espectroscopia de infravermelho *in situ* (FTIR *in situ*) foram utilizadas. Além disso, foi avaliado o comportamento e atividade catalítica das MM $Pt_{pc}/Rh/Pt$ para a eletro-oxidação de metanol em meio alcalino utilizando VC. Em meio ácido, as composições $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ e $Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{2,0}$ apresentaram aumentos na densidade de corrente de pico comparadas à Pt_{pc} de 283% e 422%, respectivamente, para a oxidação do metanol e de 32% e 67%, respectivamente, para a eletro-oxidação de etanol. Utilizando o FTIR *in situ*, foi observado o aparecimento de uma banda em $\sim 2340\text{ cm}^{-1}$ atribuída ao CO_2 , que é o produto de oxidação total dos álcoois. Em meio alcalino, $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ apresentou 70% de aumento na densidade de corrente na oxidação de metanol em relação à Pt_{pc} . Portanto, a adição de ródio e rutênio como camadas intermediárias promoveram uma melhora na atividade catalítica frente à Pt_{pc} , provavelmente por alterar a configuração eletrônica da platina ou melhorar o efeito bifuncional.

Abstract

STUDY OF THE ELECTRO-OXIDATION OF SMALL ORGANIC MOLECULES ON METALLIC MULTILAYERS $Pt_{pc}/Rh/Pt$ AND $Pt_{pc}/Ru/Pt$ BY FTIR IN SITU. The modification of platinum-based electrodes for the efficiency optimization of the fuel cells has generated a great scientific interest, due to the problems associated with the poisoning of the catalytic surface. In addition, the use of renewable fuels is an important advantage for these systems by associating the high performance of the electric motors with the low emission of pollutants. In this way, the scientific community has studied numerous materials such as alloys and multilayer metallic structures (MM), and fuels as small organic molecules. In this work, $Pt_{pc}/M/Pt$ metallic multilayers were developed, in which rhodium or ruthenium was used as an intermediate layer, and their catalytic activities were investigated for the methanol and ethanol electro-oxidation in acid medium. For this purpose, cyclic voltammetry (VC) and in situ infrared spectroscopy (in situ FTIR) were used. In addition, the behavior and catalytic activity of MM $Pt_{pc}/Rh/Pt$ for the methanol electro-oxidation in alkaline medium using VC was evaluated. In acid medium, the compositions $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ and $Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{2,0}$ presented increases of 283% and 422%, respectively, in the peak current density compared to Pt_{pc} for the methanol oxidation and 32% and 67%, respectively, for the ethanol electro-oxidation. Using FTIR in situ, the appearance of a band at $\sim 2340\text{ cm}^{-1}$, attributed to CO_2 , which is the total oxidation product of the alcohols, was observed. In alkaline medium, $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ had an increase in the current density of 70% compared to Pt_{pc} . Therefore, the addition of rhodium and ruthenium as intermediate layers promoted an improvement in the catalytic activity compared to Pt_{pc} , probably by altering the electronic configuration of the platinum or improving the bifunctional effect.

Sumário

1 - Enunciando o problema	1
1.1 - Revisão Bibliográfica	3
1.1.1 - Multicamadas metálicas	3
1.1.2 - Eletro-oxidação do metanol em meio ácido e alcalino	6
1.1.3 - Eletro-oxidação do etanol em meio ácido	11
2 - Objetivos	16
3 - Parte Experimental	17
3.1 - Células eletroquímicas	17
3.2 - Eletrodos	18
3.3 - Soluções	18
3.4 - Equipamentos	19
3.5 - Metodologia	19
3.5.1 - Limpeza do eletrodo de trabalho e das células eletroquímicas e preparação do ERH	19
3.5.2 - Eletrodeposição das bicamadas de ródio e rutênio	20
3.5.3 - Caracterização dos eletrodos preparados	21
3.5.4 - Eletro-oxidação de metanol e de etanol	22
3.6 - Técnicas de caracterização	22
3.6.1 - Medidas de espectroscopia de infravermelho <i>in situ</i>	22
4 - Resultados e Discussão	25
4.1 - Preparação das multicamadas metálicas Pt _{pc} /Rh/Pt e Pt _{pc} /Ru/Pt em meio ácido	25
4.2 - Eletro-oxidação de metanol sobre multicamadas metálicas Pt _{pc} /Rh/Pt e Pt _{pc} /Ru/Pt em meio ácido	32
4.2.1 - Eletro-oxidação de metanol sobre multicamadas metálicas Pt _{pc} /Rh/Pt em meio ácido	33
4.1.1.1 Estudo espectroscópico da eletro-oxidação de metanol sobre Pt _{pc} e Pt _{pc} /Rh/Pt em meio ácido, utilizando FTIR <i>in situ</i>	38
4.2.2 - Eletro-oxidação de metanol sobre multicamadas metálicas Pt _{pc} /Ru/Pt em meio ácido	48

4.2.2.1 - Estudo espectroscópico da eletro-oxidação de metanol sobre Pt _{pc} e Pt _{pc} /Ru/Pt utilizando FTIR <i>in situ</i>	54
4.2.3 - Comparação entre a eletro-oxidação de metanol sobre Pt _{pc} e multicamadas metálicas Pt _{pc} /Rh/Pt e Pt _{pc} /Ru/Pt	57
4.3 - Eletro-oxidação de etanol sobre multicamadas metálicas Pt _{pc} /Rh/Pt e Pt _{pc} /Ru/Pt em meio ácido	58
4.3.1 - Eletro-oxidação de etanol sobre multicamadas metálicas Pt _{pc} /Rh _{2,0} /Pt _{1,0} e Pt _{pc} /Ru _{5,0} /Pt _{2,0} em meio ácido	59
4.3.1.1 - Estudo espectroscópico da eletro-oxidação de etanol sobre Pt _{pc} , Pt _{pc} /Rh _{2,0} /Pt _{1,0} e Pt _{pc} /Ru _{5,0} /Pt _{2,0} utilizando FTIR <i>in situ</i> em meio ácido	61
4.4 - Preparação das multicamadas metálicas Pt _{pc} /Rh/Pt em meio alcalino	67
4.5 - Eletro-oxidação de metanol sobre multicamadas metálicas Pt _{pc} /Rh/Pt em meio alcalino	72
5 - Conclusões	78
6 - Referências Bibliográficas	79

CAPÍTULO 1

1 - Enunciando o problema

Para a redução da emissão de gases como CO, SO₂ e CO₂, diversas propostas de uso de energia menos poluentes estão sendo realizadas as quais dependem de estudos científicos em desenvolvimento. Atualmente, os combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) são os mais utilizados para geração de energia e produzem uma grande quantidade desses poluentes ^[1,2]. A preocupação relacionada a estas questões vêm impulsionando estudos que viabilizem o uso de estratégias energéticas renováveis, assim como maneiras de reduzir os níveis de CO₂ atmosférico através de sua utilização como matéria-prima para a produção ou armazenamento de energia. Dentre as inúmeras estratégias, um dos dispositivos que tem sido estudado são as células a combustível, que têm como produto final a energia elétrica e, no melhor dos casos, emissão zero de poluentes com a utilização de hidrogênio como combustível.

Na construção e utilização destas células torna-se importante a investigação de novos materiais e combustíveis com o objetivo de melhorar a eficiência das mesmas. Estes dispositivos convertem energia química em elétrica através de reações de oxidação e redução, que ocorrem na superfície dos materiais que constituem seus eletrodos ^[3].

Inúmeros catalisadores têm sido propostos utilizando diversos materiais de eletrodos como, por exemplo, metais nobres, óxidos metálicos e polímeros condutores. Dentre esses materiais, aquele mais amplamente estudado para a construção de ânodos das células, que operam a baixas temperaturas, é a platina. A principal vantagem deste metal é ser nobre e, portanto, apresentar estabilidade em diversos meios eletrolíticos. Além disso, possui alta capacidade de adsorção de espécies orgânicas e inorgânicas ^[3].

Como afirmado anteriormente, na célula à combustível que usa hidrogênio como combustível a emissão é zero. Entretanto, a questão da produção

e da estocagem do hidrogênio leva a necessidade de substituir este combustível por outros. Neste sentido, atualmente, o desenvolvimento de eletrocatalisadores que atuem na oxidação de moléculas orgânicas pequenas, como metanol e etanol, vem sendo largamente estudados

A oxidação completa do metanol envolve a transferência de seis elétrons, produzindo uma densidade energética teórica de 6 kWh/kg e eficiência teórica de energia reversível de 96,7%. Este valor é muito maior que a dos combustíveis fósseis clássicos ^{[4][5]}. No entanto, deve-se considerar que o metanol é tóxico. O etanol, por outro lado, também apresenta diversas vantagens, como transporte e armazenamento fácil e seguro quando comparados com os dos gases, pode ser produzido por fontes renováveis, ser menos poluente que combustíveis fósseis e pode compartilhar a infra-estrutura de distribuição da gasolina disponível ^[6]. Além disso, possui baixa permeabilidade nas membranas usadas em células a combustível de membranas poliméricas (PEMFC) ^[7] e a densidade energética teórica do etanol (8 kWh/kg) é alta e comparável à da gasolina (10-11 kWh/kg) ^[7].

No entanto, para a utilização destes álcoois em células a combustível, existe a necessidade de se empregar eletrodos constituídos por metais nobres e suas ligas, sendo este um obstáculo para o emprego destes combustíveis ^[8]. Além disso, utilizando estes materiais nobres, ocorre uma perda gradativa de sua atividade catalítica, devido à adsorção de espécies intermediárias formadas durante a oxidação destes combustíveis e da formação de produtos parcialmente oxidados. Buscando encontrar uma solução para este problema, nosso grupo de pesquisa tem proposto o uso de estruturas denominadas multicamadas metálicas para a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, como metanol e etanol. Dentro deste contexto, esta tese estuda a preparação e caracterização de multicamadas metálicas utilizando ródio ou rutênio como camada intermediária, Pt_{pc}/Rh/Pt e Pt_{pc}/Ru/Pt, sendo caracterizadas algumas de suas propriedades

eletroquímicas, se empregando principalmente a técnica de espectroscopia de infravermelho *in situ*.

Esta tese está dividida da seguinte forma: uma revisão bibliográfica sobre o tema é apresentada na continuação deste capítulo. O capítulo 2 apresenta os objetivos do trabalho e o capítulo 3 descreve o aparato e o procedimento experimental utilizado. O capítulo 4 apresenta e discute os resultados obtidos. No capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões.

1.1 - Revisão Bibliográfica

1.1.1 - Multicamadas metálicas

Conforme descrito, o principal problema para utilização de platina como eletrodo na oxidação de moléculas orgânicas pequenas é o envenenamento catalítico do ânodo. Dessa maneira, diferentes materiais vêm sendo desenvolvidos para utilização nessas células, em muitos casos, através da modificação de eletrodos a base de platina. A adição de co-catalisadores foi bastante estudada e metais como ródio, estanho e rutênio foram utilizados, sendo notada uma redução deste envenenamento ^[9,10,11]. Recentemente, numerosos estudos sobre materiais nanoestruturados vêm sendo realizados, como, por exemplo, sobre multicamadas metálicas ^[3,12,13,14,15,16].

As multicamadas metálicas são uma classe de materiais avançados de engenharia que está se destacando. Estas são conhecidos por apresentar alta estabilidade estrutural, resistência mecânica, elevada ductilidade, tenacidade e resistência à fratura e à fadiga ^[15]. Estes materiais são estruturas construídas por um empilhamento coerente de planos cristalinos e espessura das camadas ^[17]. Desta forma, os mesmos são formados por monocamadas (ou camadas mais espessas) que possuem poucos nanômetros de espessura. Além disso, as multicamadas metálicas não apresentam necessariamente composição igual no decorrer da estrutura.

A primeira preparação destas estruturas foi realizada por Blum, em 1921, pela deposição alternada de camadas de Cu e Ni, sendo utilizado o método de dois banhos eletroquímicos ^[18]. A utilização de um banho único para a deposição de multicamadas de Cu e Bi foi um avanço sobre esta metodologia e foi desenvolvida por Brenner ^[19]. Em 1987, multicamadas de Ag e Pd foram produzidas por Cohen *et al.*, por meio de pulso de corrente ou potencial, em banho simples ^[20]. Nestes trabalhos, os materiais foram produzidos por uma metodologia eletroquímica, entretanto inúmeras outras técnicas vêm sendo empregadas para sintetizar as multicamadas metálicas, como, por exemplo, sublimação, aglomeração e deposição química ^[21].

Dentre os processos químicos e físicos mais utilizados para confecção de multicamadas, a eletrodeposição é considerada o processo de menor custo para a deposição de filmes finos de metais ou de ligas. 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 ^[22].

A eletrodeposição 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. É 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.

Um aumento no interesse nas multicamadas surgiu a partir do efeito de magnetoresistência gigante, conhecido como GMR ^[23], descrito por Fert e

Grünberg, enquanto estudavam separadamente o sistema Fe-Cr-Fe [23, 24], e esses foram laureados em 2007 com o prêmio Nobel de Física pela descoberta deste comportamento. Foi observado um efeito de magneto resistência, isto é, a variação da resistência elétrica sob aplicação de um campo magnético externo, em estruturas de filmes finos, formados por camadas alternadas de materiais magnéticos e ferromagnéticos [23].

Outro interesse nessas estruturas é a eletrodeposição de diferentes materiais sobre um substrato. Kolb *et al.* demonstraram que quando se deposita diferentes metais sobre um substrato, este pode sofrer tensões extensivas ou compressivas [25]. A deposição de um metal sobre ele mesmo não altera o centro da banda d , devido este ser característico do metal. Por outro lado, quando ocorre a tensão extensiva, existe o distanciamento entre os átomos e a energia do centro de banda d se estreita. Desta forma ocorre um deslocamento do centro desta banda para um valor de maior de energia, fazendo com que a interação entre o adsorbato e o metal se torne mais forte. Como consequência ocorre uma diminuição da atividade catalítica do material [25]. Ao contrário, quando existe uma tensão compressiva, ocorre um alargamento da energia da banda d e o centro da banda d desloca-se para valor de energia mais baixo, aumentando a atividade catalítica do material, devido a diminuição da interação entre metal e adsorbato [25].

Os eletrocatalisadores utilizados para a eletro-oxidação de álcoois, compostos por inúmeras camadas alternadas de metais puros ou ligas, propostos na literatura ainda são um número reduzido. Nosso grupo de pesquisa tem estudado multicamadas metálicas de metais alternados e tem observado propriedades interessantes, do ponto de vista eletrocatalítico e mecanístico. Nestes trabalhos, temos proposto que podem ocorrer mudanças eletrônicas e estruturais dos eletrodos para eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas [26][27][28]. Pereira *et al.* observaram aumentos nas densidades de corrente de pico para a eletro-oxidação de metanol de aproximadamente 315% para os eletrodos

Pt_{pc}/Bi_{1,2}/Pt_{1,2}. Além disso, observou-se que o potencial de pico do *stripping* de CO para esses eletrodos foi deslocado 197 mV para potenciais mais negativos [27].

Como descrito acima, a atividade eletrocatalítica dos materiais nanoestruturados se relaciona às mudanças estruturais e eletrônicas. Dessa maneira, o interesse nesses materiais é devido ao fato de se poder eletrodepositar elementos com diferentes estruturas cristalinas, provocando um *stress* de rede, que influencia em suas atividades em relação à eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas.

1.1.2 - Eletro-oxidação do metanol em meio ácido e alcalino

O mecanismo da reação de eletro-oxidação de metanol, tanto em meio ácido como em alcalino, tem sido amplamente estudado visando o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes na conversão total deste álcool a CO₂.

A reação de eletro-oxidação total do metanol em meio ácido é:



O mecanismo de eletro-oxidação deste álcool consiste em reações paralelas, conforme descrito na literatura [29]. O catalisador provoca a ruptura da ligação C-H, facilitando a reação das espécies resultantes com as espécies que contém oxigênio, para produzir o produto de oxidação total do álcool (CO₂). A reação de oxidação do metanol sobre eletrodos de platina e suas ligas apresentam várias etapas, podendo ocorrer a produção de resíduos quimicamente adsorvidos, como o CO. Neste caso, a atividade catalítica diminui [29].

O metanol pode ser completamente oxidado a CO₂ ou incompletamente oxidado a produtos secundários como HCHO, HCOOH e CO_{ads}. Esses produtos e intermediários podem ser determinados por medidas espectroscópicas, como espectroscopia de infravermelho *in situ* e espectroscopia de massas *on line*. Por exemplo, usando a espectroscopia de infravermelho *in situ*, Léger propôs a formação de CO₂ a partir do CO fortemente adsorvido na

superfície do eletrodo ^[5]. Esta rota envolve quatro consecutivas reações de desidrogenação, resultando na formação de CO_{ads}, e sua oxidação pela reação de Langmuir-Hinshelwood, ou seja, através da reação de CO_{ads} com espécies contendo oxigênio adsorvido (OH_{ads}) ^[5]. Uma segunda rota de reação consiste na produção de ácido fórmico, formaldeído, formato de metilo, metanaldimetilacetal e CO₂ ^[5].

Neste sentido, a identificação dos intermediários de reação é necessária para se compreender o mecanismo da eletro-oxidação e este ponto é ainda bastante estudado. Osawa *et al.* estudaram a eletro-oxidação do metanol sobre platina em HClO₄, utilizando espectroscopia ATR-SEIRAS (*Attenuated Total Reflection Surface-Enhanced Infrared Absorption*), sendo pela primeira vez identificado o adsorbato formiato (HCOO⁻) ^[30]. Este foi proposto como intermediário ativo para a oxidação direta do metanol a CO₂. No potencial de 0,05 V (*vs.* ERH), as bandas em 2060 e 1860 cm⁻¹ foram observadas e atribuídas, respectivamente, para moléculas de CO ligadas linearmente ou em ponte à superfície do eletrodo. As intensidades das bandas são praticamente constantes na faixa de potencial de 0,05 e 0,5 V (*vs.* ERH) e diminui rapidamente em potenciais mais positivos ^[30]. A banda relacionada ao formiato (HCOO⁻) surge em aproximadamente 1320 cm⁻¹, acompanhando a diminuição nas intensidades das bandas de CO, com intensidade máxima em 1,0 V (*vs.* ERH). A correlação entre corrente anódica e a intensidade da banda do infravermelho implica que as espécies relacionadas ao novo pico têm um importante papel na eletro-oxidação do metanol ^[30].

Por outro lado, é um consenso na literatura o envenenamento da superfície da platina por CO. Desta forma, existe a necessidade de se utilizar um promotor que forneça oxigênio em uma forma ativa para facilitar a oxidação do CO. Na literatura, várias abordagens para promoção da platina têm sido propostas ^[4]. Por exemplo, tem sido proposto o uso de ligas de platina com diferentes metais, tais como Pt-Ru, Pt-Os, Pt-Ir ^[4]. Nestes casos, o segundo metal forma um óxido

na região de potencial onde ocorre a oxidação do metanol. Sobre platina, em baixos potenciais, grupos $-CO$ são adsorvidos enquanto que, em altos potenciais, ocorre a quimissorção de grupos $-OH$ durante a eletro-oxidação do metanol. Com a utilização de um segundo metal, a quimissorção de grupos $-OH$ desloca-se para potenciais mais baixos e se sobrepõe com a região de potencial onde grupos $-CO$ são adsorvidos no catalisador, facilitando, dessa maneira, a oxidação do metanol [4].

Tong *et al.* realizaram estudos do mecanismo de oxidação de metanol sobre Ru/Pt e PtRu/C em baixos potenciais ($< 0,5$ V vs. RHE) [31]. Através de medidas de ATR-SEIRAS, notaram que a melhor atividade eletrocatalítica está relacionada ao favorecimento da reação direta, em que formiato é o principal intermediário de reação. O estudo mostrou que o envenenamento de CO nos sítios de Pt de uma superfície PtRu não é necessário para promover a reação de oxidação do metanol, e propõe um novo mecanismo bifuncional [31].

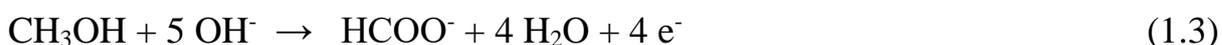
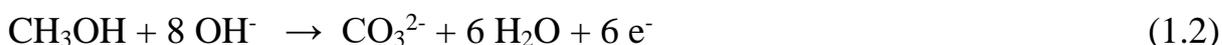
Apesar dos estudos envolvendo ligas com diferentes metais, existem poucos estudos correlacionando eletrocatalise e sistemas multicamadas metálicas. Pereira *et al.*, estudando o eletrodo Pt/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}, observaram um aumento de 90% na densidade de corrente de pico para a oxidação de metanol quando comparado a Pt_{pc}. Os autores descartaram o mecanismo bifuncional ou formação de óxidos de ródio na superfície da estrutura para explicar esse aumento na atividade catalítica [15]. Segundo os autores, o aumento ocorre devido ao seletivo efeito eletrônico na prevenção de formação de monóxido de carbono. Além disso, através de estudos na região onde a corrente oscila, um considerável aumento do período e diminuição da amplitude das oscilações foram observados sobre uma ampla faixa de densidades de corrente aplicadas. Dessa maneira, os autores concluíram que ocorreram importantes mudanças no mecanismo de reação de oxidação do metanol sobre estas heteroestruturas. Neste caso, uma possível explicação é que a adsorção de CO é mecanisticamente diferente da adsorção que ocorre em metais ou ligas [29][32][33]. No presente caso, analisando o perfil das

oscilações e simulando as equações que descrevem as mesmas, só foi possível reproduzi-las quando o monóxido de carbono se liga fracamente a superfície, atuando como um veneno catalítico ao invés de intermediário de reação^[15].

Estudos da eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas têm sido realizados principalmente em meio ácido. Contudo, devido ao desenvolvimento de membranas de troca aniônica para utilização em células a combustível alcalinas^[34], a oxidação destas moléculas em meio alcalino tem se tornado interessante^[35]. Além disso, os eletrólitos alcalinos oferecem algumas vantagens, como o maior número de possíveis materiais de eletrodo que são estáveis e cataliticamente ativos neste meio^[35], a atividade eletrocatalítica destes catalisadores ser mais alta e os sobrepotenciais mais baixos^{[35][36][37]}.

As vantagens das células à combustível alcalinas vêm levando a um importante aumento no interesse na eletro-oxidação de metanol em meio alcalino^{[38][39][40]}. Além disso, importantes problemas relacionados ao uso desse álcool nas células foram solucionados, tais como carbonatação, desativação do eletrólito alcalino e indisponibilidade de membranas de troca aniônica alcalina apropriadas^[36].

A reação de oxidação de metanol em eletrodos de platina em meio alcalino procede, assim como na oxidação em meio ácido, através de mecanismo de reações paralelas^[36]. Diferentes intermediários adsorvidos e produtos durante o processo de oxidação são propostos conforme as reações totais abaixo^[36]:



A presença de produtos líquidos tais como formiato e formaldeído, indicam uma oxidação incompleta do metanol, devido ao envenenamento da superfície do eletrodo por CO fortemente adsorvido^[35].

Koper *et al.* estudaram o papel do berílio na oxidação do metanol em meio alcalino sobre superfícies de platina com degraus sobre monocristais e monocristais Pt (111) e Pt (110), utilizando espectroscopia de infravermelho *in*

situ (FTIR *in situ*). Neste trabalho, observou-se que a reação de oxidação do metanol depende fortemente da estrutura da superfície e da presença de berílio^[41]. A combinação de OH_{ads} e berílio bloqueia a adsorção e a oxidação do metanol em Pt (111), mas este efeito é muito reduzido sobre Pt (110). Tais fatos sugerem que pequenas mudanças na cobertura de óxido de superfície na presença de berílio promovem a oxidação completa de metanol em dióxido de carbono/carbonato. Os resultados de espectroscopia FTIR mostraram que formaldeído e formato são os principais intermediários de reação produzidos em superfícies com orientação (111). Por outro lado, o carbonato é formado nos sítios com orientação (110). Outro destaque do trabalho é demonstrar que o caminho indireto, com a formação de CO fortemente adsorvido, não foi observado nas condições de estudo^[41].

Christensen *et al.* realizaram estudos da oxidação de metanol sobre Pt_{pc} em solução de KOH utilizando FTIR *in situ*^[42]. Os espectros até 0,60 V (*vs.* Hg/HgO) mostraram uma ampla banda O-H centrada a 3289 cm⁻¹. Tal banda já é observada em potencial de -0,80 V (*vs.* Hg/HgO). Além disso, bandas em 1581, 1383 e 1351 cm⁻¹, que aparecem em -0,60 V (*vs.* Hg/HgO), foram atribuídas a dissolução do formiato possivelmente complexada com metanol. Finalmente, uma banda acentuada em 1317 cm⁻¹ também aparece em -0,6 V (*vs.* Hg/HgO), atribuída ao estiramento simétrico O-C-O do formato adsorvido. Os resultados evidenciaram que a cobertura de HCOO_{ads} acompanha a corrente anódica, sugerindo que esta espécie é o intermediário no mecanismo de caminho direto sob as condições experimentais utilizadas^[42].

Recentemente, vários metais têm sido testados como promotores para a reação de oxidação de metanol em meio alcalino, como, por exemplo, Pd, Ru, Au. Lee *et al.* sintetizaram nanopartículas bimetálicas Pt-Pd por descarga de plasma em solução aquosa^[43]. As medidas de voltametria cíclica e cronoamperometria foram realizadas em meio alcalino e demonstraram que a estrutura Pt₄₀Pd₆₀ tem maior atividade catalítica, com uma densidade de corrente de 4,84 mA cm⁻², e maior resistência ao envenenamento por CO^[43].

A oxidação de metanol em meio alcalino sobre eletrodos bimetálicos de Pd depositado espontaneamente sobre platina policristalina foi estudada por Strbac *et al.* [36]. O eletrodo que apresentou a maior atividade eletrocatalítica foi o composto por 35% de Pd (35% Pd/Pt(poly)) em comparação a Pt e Pd. A maior atividade do eletrodo 35% Pd/Pt(poly) revelou um forte efeito sinérgico. O efeito eletrônico causado pela interação eletrônica do Pd com o substrato de Pt, conduziu a uma diminuição da energia de reação dos intermediários adsorvidos, facilitando assim a oxidação do metanol via reação de carbonato. Igualmente, a mesma superfície 35% Pd/Pt(poly) é a mais ativa para a oxidação do formaldeído e exibiu efeito sinérgico similar como no caso da oxidação do metanol [36].

Para o eletrodo Pt/C-Bi ($\theta=0,72$), Kallio *et al.* observaram uma maior atividade frente a oxidação de metanol em meio alcalino quando comparado ao Pt/C [11]. O bismuto atua como um terceiro corpo, impedindo o envenenamento da superfície. Desta forma, o potencial de *onset* da reação diminui e as densidades de correntes são maiores. Os produtos e intermediários de reação foram analisados por FTIR *in situ*. No potencial de 0,4 V (*vs.* ERH), a banda correspondente a 1587 cm^{-1} foi observada, sugerindo que formato começa a ser produzido neste potencial. Entretanto, para Pt/C-Bi no mesmo potencial, outras bandas foram observadas (uma banda em 1574 cm^{-1} e duas sobrepostas em 1385 e 1360 cm^{-1}), indicando que mais produtos foram formados [11]. Em 0,7 V (*vs.* ERH), para o catalisador Pt/C-Bi, são observadas bandas em 2342 e 1360 cm^{-1} , correspondendo, respectivamente, a banda de CO_2 e carbonato, sugerindo, novamente, que o metal favorece a reação direta na oxidação do metanol para CO_2 [11].

1.1.3 - Eletro-oxidação do etanol em meio ácido

Da mesma maneira que para o metanol, os estudos do mecanismo da reação de oxidação de etanol são muito importantes para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes na sua conversão total de etanol a CO_2 . Sobre

eletrodos de platina, é conhecido que a reação ocorre conduzindo a formação de acetaldeído, ácido acético e CO_2 . Por outro lado, seu mecanismo ainda permanece não esclarecido em meio ácido e básico.

Iwasita *et al.* mostraram, utilizando FTIR, que a presença de um resíduo acetil não poderia ser descartada. Entretanto, foi também demonstrado que este resíduo não era a única espécie adsorvida, sendo evidente a presença de CO adsorvido [44]. Além disso, foi proposto que o derivado de álcool secundário (Pt-CHOH-CH₃) poderia ser o precursor para a formação do CO adsorvido via espécies acetil. Entretanto, nenhuma evidência direta da banda $\nu(\text{C-OH})$ de um álcool secundário foi observada [44].

Camara *et al.* detectaram a presença de bandas relativas a ácido acético em sobrepotenciais inferiores aos quais bandas de acetaldeído podem ser detectadas, utilizando eletrodos de Pt(111) [45]. Por outro lado, Iwasita *et al.* observaram que a produção de acetaldeído é diretamente afetada pela concentração de etanol sobre eletrodos de Pt_{pc} [46]. Neste estudo, os autores não detectaram bandas relativas à presença de acetaldeído para concentrações de etanol inferiores a 0,1 mol L⁻¹.

Portanto, empregando a espectroscopia de IR *in situ* é possível determinar os intermediários de reação durante a oxidação de moléculas orgânicas pequenas, bem como suas quantidades relativas comparando as bandas de um mesmo espectro.

Kallio *et al.* estudaram a eletro-oxidação de etanol sobre catalisadores de Pt suportados em carbono modificados com ad-átomos irreversivelmente adsorvidos de Bi e Sb, em meio ácido, sendo notada uma melhora na atividade catalítica para a oxidação deste álcool [47]. A atividade aumentou continuamente com o recobrimento dos ad-átomos sobre a superfície até próximo da saturação. O aumento da cobertura resultou em uma diminuição da atividade, sugerindo que os átomos de platina livres são necessários para oxidar o etanol e que os ad-átomos desempenham um papel de terceiro corpo. Além

disso, sugeriram que existem efeitos eletrônicos no mecanismo de Pt/C-Bi e um mecanismo bifuncional em Pt/C-Sb [47].

Espectros de FTIR *in situ* foram obtidos para a oxidação em Pt/C, Pt/C-Bi ($\theta = 0,83$) e Pt/C-Sb ($\theta = 0,67$) em diferentes potenciais [47]. Em todas as superfícies estudadas, foi observada uma banda larga entre 2500 e 3000 cm^{-1} , que corresponde à região C-H e ao grupo OH da carbonila do ácido acético e acetaldeído. Com o aumento do potencial estas bandas tornam-se mais intensas, devido ao aumento da taxa de oxidação [47]. Estes experimentos revelaram acetaldeído e ácido acético como produtos de oxidação para todas as superfícies (Pt/C, Pt/C-Bi e Pt/C-Sb) e CO_2 para Pt/C e Pt/C-Sb. Porém, a distribuição do produto foi diferente em cada caso, sendo encontrado ácido acético como produto principal na estrutura Pt/C-Sb e acetaldeído na Pt/C-Bi, indicando um comportamento diferente para a melhora catalítica dos dois ad-átomos [47].

Adzic *et al.* estudaram catalisadores ternários Pt-Rh- SnO_2 para a eletro-oxidação de etanol, devido ao seu superior desempenho em quebrar ligações C-C e capacidade de oxidar completamente etanol a CO_2 [48]. Neste trabalho, foi relatado o papel de Rh na quebra da ligação C-C e as funções dos outros dois constituintes, SnO_2 e Pt, que facilitam a oxidação dos intermediários de reação e diminuem sua ligação ao Rh [48]. Um estudo comparativo de nanocatalisadores suportados em carbono foi realizado e sua atividade para a oxidação de etanol diminuiu na seguinte ordem: $\text{PtRhSnO}_2 > \text{PtSnO}_2 > \text{Pt} > \text{PtRh} > \text{Rh} > \text{RhSnO}_2$ [48].

O ternário PtRhSnO_2 mostrou a melhor atividade e também a melhor seletividade para o caminho de oxidação total para CO_2 , enquanto o catalisador Rh/C apresentou uma das atividades mais baixas e baixa seletividade para o caminho CO_2 [48]. Em vez disso, os principais produtos da oxidação sobre Rh/C são o ácido acético e acetaldeído [48]. O catalisador RhSnO_2/C obteve a menor corrente entre os seis eletrocatalisadores estudados, porém sua seletividade para a

oxidação total é a maior entre os catalisadores binários e comparável ao catalisador ternário PtRhSnO₂ [48].

Miranda *et al.* investigaram a interface platina-etanol em solução aquosa ácida usando espectroscopia de geração de soma de frequências infravermelho visível (SFG) e cálculos teóricos do espectro vibracional para identificar os intermediários presentes durante a eletro-oxidação de etanol [49]. O espectro vibracional mostrou a coexistência de vários adsorbatos, e baseando-se nos espectros de ultra alto vácuo (UHV) e nos cálculos da teoria de densidade funcional (DFT) deste espectro, novos intermediários adsorvidos foram propostos. São eles η^2 -acetaldeído (1122 cm⁻¹, 1288 cm⁻¹ e 1432 cm⁻¹), η^2 -acetil (1432 cm⁻¹), etilidino (1122 cm⁻¹ ou 1168 cm⁻¹), acetato monodentado (1736 cm⁻¹), metóxi (1030 cm⁻¹), derivado metanol terciário (1214 cm⁻¹), resíduo COH (1270 cm⁻¹), η^2 -formaldeído (1432 cm⁻¹), formato monodentado (1736 cm⁻¹), formato bidentado (1330 cm⁻¹), resíduos CH₃ (1370 cm⁻¹) e CH₂ (1496 cm⁻¹) [49]. Além disso, foram apresentadas novas evidências para um intermediário etóxi, um derivado etanol secundário e espécies acetil. Finalmente, foram confirmadas a presença de adsorbatos previamente observados: um derivado etanol terciário (1084 cm⁻¹ e 1168 cm⁻¹), acetato bidentado (1330 cm⁻¹) e CO_{ads} (2056 cm⁻¹) [49]. Desta maneira, estes resultados indicaram que a superfície da platina é muito mais reativa e o mecanismo de reação para a eletro-oxidação do etanol é consideravelmente mais complexo que o comumente discutido na literatura [49].

A deposição de multicamadas de Pt sobre diversos materiais dispersos sobre carbono e a eletro-oxidação de etanol em meio ácido foram estudadas por Adzic *et al.* Para tal, os autores utilizaram a técnica de deslocamento galvânico de Pt, por uma camada de Cu obtida por regime de subtensão - UPD (*under potential deposition*) [50]. Os autores estudaram a oxidação de etanol sobre eletrodos de Rh_(0.5ML)SnO_{2(2ML)}/Pt(111) e PtSnO₂/C comparando ambos à Pt(111). Segundo os autores, houve um incremento significativo nas bandas posicionadas em 2342 cm⁻¹ para os eletrodos monocamadas [51]. Isto indica uma maior produção

de CO₂, consequência da quebra da ligação C-C da molécula de etanol. Contudo, bandas posicionadas em 1715 cm⁻¹, 1391 cm⁻¹ e 1277 cm⁻¹ referentes à carbonila, acetaldeído e ácido acético, respectivamente, indicam a presença de intermediários de reação e, portanto, a produção de CO₂ não foi a única via de reação presente [51].

Por outro lado, Pereira *et al.* estudaram a eletro-oxidação de etanol sobre eletrodos nanoestruturados de Pt_{pc}/Ir₂₅₀/Pt₂₅₀ utilizando FTIR *in situ* eletroquímico [28]. Foi possível observar uma intensa banda em 2340 cm⁻¹ e uma banda bipolar em 2050 cm⁻¹ referentes à produção de CO₂ e CO_{ads}, respectivamente. Além disso, os autores não observaram as bandas posicionadas em 1715 cm⁻¹, 1391 cm⁻¹ e 1277 cm⁻¹ referentes à carbonila, acetaldeído e ácido acético, respectivamente [28]. Tal evidência espectroscópica sugere mecanisticamente a eletro-oxidação de etanol direta à CO₂ como único produto de reação, sem a formação prévia de outros intermediários de reação. A formação de CO₂ como única via reacional ocasionou um incremento de 960% na produção deste produto de reação [28].

CAPÍTULO 2

2 - Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

- 1) Investigar a preparação das heteroestruturas Pt_{pc}/Rh/Pt e Pt_{pc}/Ru/Pt em meio ácido;
- 2) Investigar a preparação das heteroestruturas Pt_{pc}/Rh/Pt em meio alcalino;
- 3) Estudar a atividade eletrocatalítica das estruturas sintetizadas em relação à oxidação do metanol e etanol em meio ácido, utilizando voltametria cíclica, cronoamperometria e espectroscopia de infravermelho *in situ* (FTIR *in situ*);
- 4) Estudar a atividade catalítica da Pt_{pc}/Rh/Pt em relação à eletro-oxidação de metanol em meio alcalino, utilizando voltametria cíclica.

CAPÍTULO 3

3 - Parte Experimental

Nessa seção, as soluções, células, eletrodos e equipamentos utilizados na parte experimental deste trabalho serão descritos, bem como as metodologias empregadas.

3.1 - Células eletroquímicas

Dois células eletroquímicas de vidro borossilicato com capacidade de 80 cm³ e 5 orifícios na parte superior foram utilizadas. Tais células foram usadas tanto para a preparação das multicamadas metálicas e para a realização dos experimentos de eletro-oxidação dos álcoois, conforme a FIGURA 3.1.

a)



b)



FIGURA 3.1 - Foto das células eletroquímicas utilizadas: a) para preparação das multicamadas metálicas e realização dos experimentos de eletro-oxidação de álcoois e b) para os experimentos espectroscópicos de FTIR *in situ*.

Para a realização dos experimentos de espectroscopia de infravermelho *in situ*, utilizou-se uma célula de borossilicato com capacidade de 40 cm³, conforme representado na direita da FIGURA 3.1b.

3.2 - Eletrodos

Para a preparação das multicamadas metálicas, foram usados como contra-eletrodos duas placas de platina com 1 cm² de área geométrica, dispostas simetricamente em relação ao eletrodo de trabalho para garantir a homogeneidade do campo elétrico. Um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) foi usado como eletrodo de referência e um disco de platina, com 0,38 cm² de área geométrica, como eletrodo de trabalho. Nos experimentos de espectroscopia de infravermelho *in situ*, utilizaram-se um contra-eletrodo de platina, um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e um disco de platina com área geométrica de 0,38 cm².

3.3 - Soluções

O eletrólito para as medidas em meio ácido foi HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ e, em meio alcalino, NaOH 0,1 mol L⁻¹. As camadas de ródio foram eletrodepositadas sobre platina policristalina (Pt_{pc}), a partir de um banho eletroquímico contendo 2,0 10⁻⁵ mol L⁻¹ RhCl₃.2H₂O em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹, e as camadas de rutênio foram eletrodepositadas utilizando uma solução 2,0 10⁻⁵ mol L⁻¹ RuCl₃.2H₂O em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. Para a eletrodeposição da camada externa de platina, uma solução de 1,0 10⁻⁵ mol L⁻¹ H₂PtCl₆ em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ foi empregada.

Para os experimentos de atividade eletrocatalítica dos materiais em meio ácido, as soluções de metanol 0,5 mol L⁻¹ em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ e etanol

0,5 mol L⁻¹ em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ foram usadas e, em meio alcalino, a solução de metanol 0,5 mol L⁻¹ em NaOH 0,1 mol L⁻¹ foi utilizada.

3.4 - Equipamentos

As medidas voltamétricas e cronoamperométricas foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30. As medidas de infravermelho *in situ* foram realizadas empregando-se um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier Nicolet modelo 6700, com um detector de MCT (telureto de cádmio e mercúrio), e um potenciostato Palm Sense para o controle de potencial.

3.5 - Metodologia

Os procedimentos realizados em cada etapa para a realização dos experimentos serão descritos a seguir.

3.5.1 - Limpeza do eletrodo de trabalho e das células eletroquímicas e preparação do ERH

Os procedimentos de polimento e limpeza eletroquímica do eletrodo de trabalho foram realizados antes dos filmes serem depositados sobre este eletrodo, para garantir que a área eletroativa em contato com a solução permanecesse aproximadamente igual nos inúmeros experimentos e que o eletrodo estivesse livre de interferentes.

Inicialmente, lixou-se o eletrodo em lixas com granulações de 1200 e 2000, sendo lavado com água ultrapura (sistema de purificação Milli-Q) em abundância e polido com pasta de diamante (1,0 μm) e óleo mineral.

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 ultrapura 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 ultrapura 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 em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na região de estabilidade da água sobre platina ($0,05 - 1,55 \text{ V vs. ERH}$), utilizando-se a velocidade de varredura de 1 V s^{-1} .

Para a preparação do ERH, utilizou-se uma fonte de corrente contínua para a formação da bolha de H_2 no eletrodo, no mesmo eletrólito usado nos experimentos.

3.5.2 - Eletrodeposição das bicamadas de ródio e rutênio

O eletrodo de trabalho, após sua limpeza, foi introduzido na célula eletroquímica juntamente com a solução contendo os íons do metal para a eletrodeposição da camada intermediária e da camada externa.

Para a eletrodeposição do ródio, a técnica de cronoamperometria foi utilizada, mantendo-se o potencial constante em $0,05 \text{ V (vs. ERH)}$ durante os tempos de 1800 ou 3000 s, que correspondem a uma carga equivalente a 2,0 e 5,0 monocamadas de ródio, respectivamente. Para a eletrodeposição do rutênio, foi utilizado o mesmo potencial durante os tempos de 600 ou 900 s que correspondem a 2,0 e 5,0 monocamadas de rutênio, respectivamente. Através da área eletroativa do substrato e da carga de deposição das curvas cronoamperométricas, os números de monocamadas foram calculados através da proporção que $630 \mu\text{C cm}^{-2}$ ($210 \mu\text{C} \times 3 e^-$ devido aos íons Rh^{3+} ou Ru^{3+}) são equivalentes a 1 monocamada de depósito.

Para a preparação das multicamadas Pt_{pc}/Rh/Pt e Pt_{pc}/Ru/Pt, depositadas as monocamadas de ródio ou de rutênio, a solução da célula era substituída, com lavagem da mesma antes de ser colocada a nova solução, sendo introduzida a solução contendo os íons Pt⁴⁺, que eram depositados por cronoamperometria a potencial constante de 0,05 V (*vs.* ERH) por 20 ou 40 s, sendo obtidas 1,0 ou 2,0 monocamadas. Para os cálculos dos números de monocamadas de platina depositadas, utilizou-se a área eletroativa do eletrodo e a carga do cronoamperograma, sendo os cálculos realizados através da relação que 840 $\mu\text{C cm}^{-2}$ (210 $\mu\text{C} \times 4 e^-$ devido aos íons Pt⁴⁺) correspondem a 1 monocamada de depósito.

As condições utilizadas para a eletrodeposição das camadas intermediárias (Rh ou Ru) e externas (Pt) se apresentam sumarizadas na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 - Condições para a eletrodeposição das camadas intermediária (Rh ou Ru) e externa (Pt).

Composição	Potencial (V <i>vs.</i> ERH)	Tempo (s)	Número de monocamadas
Rh	0,05	1800 / 3000	2,0 / 5,0
Ru	0,05	600 / 900	2,0 / 5,0
Pt	0,05	20 / 40	1,0 / 2,0

3.5.3 - Caracterização dos eletrodos preparados

Voltametrias cíclicas foram realizadas para a caracterização dos filmes. As camadas intermediárias Pt_{pc}/Rh e Pt_{pc}/Ru foram caracterizadas na solução de depósito com velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ entre os potenciais de 0,05 a 1,55 V (*vs.* ERH) e 0,05 a 0,75 V (*vs.* ERH), respectivamente, obtendo-se os perfis característicos dessas camadas. Após a eletrodeposição da

camada externa de platina, foram realizadas voltametrias cíclicas no eletrólito suporte na velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} entre os potenciais de 0,05 a 1,55 V (*vs.* ERH), obtendo-se os voltamogramas referentes a esse depósito.

3.5.4 - Eletro-oxidação de metanol e de etanol

Para o estudo da eletro-oxidação de metanol sobre as estruturas sintetizadas foram realizadas voltametrias cíclicas (um ciclo) com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} entre os potenciais 0,05 a 1,55 V (*vs.* ERH) e cronoamperometrias de eletro-oxidação do metanol utilizando-se o potencial constante de 0,6 V (*vs.* ERH) por 1200 s, em solução de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou em solução de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Para a determinação da atividade eletrocatalítica das estruturas sintetizadas em relação à oxidação de etanol, em meio ácido, foram realizadas voltametrias cíclicas (um ciclo) com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} entre os potenciais 0,05 a 1,55 V (*vs.* ERH) e cronoamperometrias de eletro-oxidação do metanol utilizando-se o potencial constante de 0,6 V (*vs.* ERH) por 1200 s, em solução de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Também foram realizadas medidas de FTIR *in situ*, utilizando-se saltos de potencial de 0,1 V entre 0,05 e 1,5 V (*vs.* ERH), em solução de metanol ou etanol em eletrólito de HClO_4 .

3.6 - Técnicas de caracterização

3.6.1 - Medidas de espectroscopia de infravermelho *in situ*

Para as medidas de espectroscopia de infravermelho *in situ*, o eletrodo encontra-se localizado muito próximo à janela prismática de CaF_2 , sendo

formada uma camada fina de solução, cuja espessura foi mantida em aproximadamente 2 μm . A Figura 3.2 apresenta um esquema da configuração de camada fina utilizada nos experimentos de FTIR *in situ* de eletro-oxidação dos álcoois. Na camada fina a difusão está restringida e, assim, as informações encontradas nos espectros são relacionadas aos processos que acontecem na superfície do eletrodo e nessa camada fina de solução. Uma janela prismática triangular de CaF_2 com ângulo de 60° foi utilizada nos experimentos de eletro-oxidação de metanol e etanol. O ângulo de incidência do feixe de infravermelho foi mantido em 48° . Cada espectro em um determinado potencial foi registrado com resolução de 8 cm^{-1} e uma média de 256 scans, com a razão de reflectância (R/R_0) entre esse potencial (R) e o potencial de referência (R_0), que para todos os experimentos foi o potencial de 0,05 V (*vs.* ERH). Os espectros foram obtidos entre os potenciais de 0,05 – 1,5 V (*vs.* ERH) com saltos de potencial de 0,1 V.

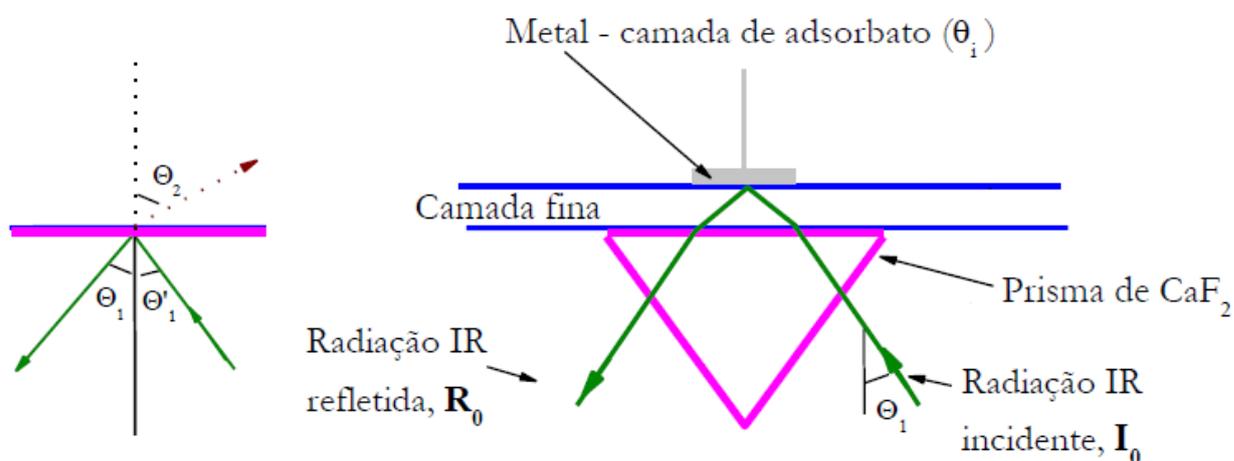


FIGURA 3.2 - Configuração de FTIR com prisma de CaF_2 , eletrólito e adsorbato ^[52].

Os espectros são apresentados a partir de espectros determinados em dois potenciais diferentes, através da seguinte relação:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{(R - R_0)}{R_0} \quad (3.1)$$

em que:

R_0 = espectro coletado no potencial de referência (0,05 V (vs. ERH));

R = espectro coletado em determinado potencial na mesma sequência experimental.

As bandas negativas de espécies que foram produzidas no potencial em que R foi coletado são observadas se $R_0 > R$, enquanto bandas positivas de espécies que foram consumidas no potencial em que R foi coletado são observadas se $R_0 < R$. Dessa maneira, as bandas negativas referem-se às espécies produzidas ao longo da varredura de potenciais e as bandas positivas estão relacionadas às espécies consumidas durante a varredura de potenciais.

CAPÍTULO 4

4 - Resultados e Discussão

Esse capítulo será dividido em duas partes para a apresentação e discussão dos resultados obtidos: PARTE 1- Eletro-oxidação de metanol e etanol sobre multicamadas metálicas Pt_{pc}/Rh/Pt e Pt_{pc}/Ru/Pt em meio ácido e PARTE 2 - Eletro-oxidação de metanol sobre multicamadas metálicas Pt_{pc}/Rh/Pt em meio alcalino.

PARTE 1- Eletro-oxidação de metanol e etanol sobre multicamadas metálicas Pt_{pc}/Rh/Pt e Pt_{pc}/Ru/Pt em meio ácido

4.1 - Preparação das multicamadas metálicas Pt_{pc}/Rh/Pt e Pt_{pc}/Ru/Pt em meio ácido

Para a preparação das estruturas multicamadas metálicas Pt_{pc}/Rh/Pt e Pt_{pc}/Ru/Pt em meio ácido, o perfil voltamétrico da superfície da Pt_{pc} foi determinado. O perfil foi obtido em eletrólito suporte de HClO₄ entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V através de uma voltametria cíclica, após o processo de limpeza eletroquímica do eletrodo previamente descrito. Todos os potenciais encontrados neste capítulo são apresentados em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). O perfil obtido é apresentado na FIGURA 4.1 e está de acordo com o descrito na literatura ^[53].

Os processos que ocorrem na região do voltamograma entre os potenciais de 0,05 e 0,4 V consistem na dessorção de hidrogênio adsorvido, durante a varredura anódica, e adsorção de hidrogênio atômico (H_{ads}), a partir da redução dos íons H⁺ presentes na solução durante a varredura catódica. 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 [53].

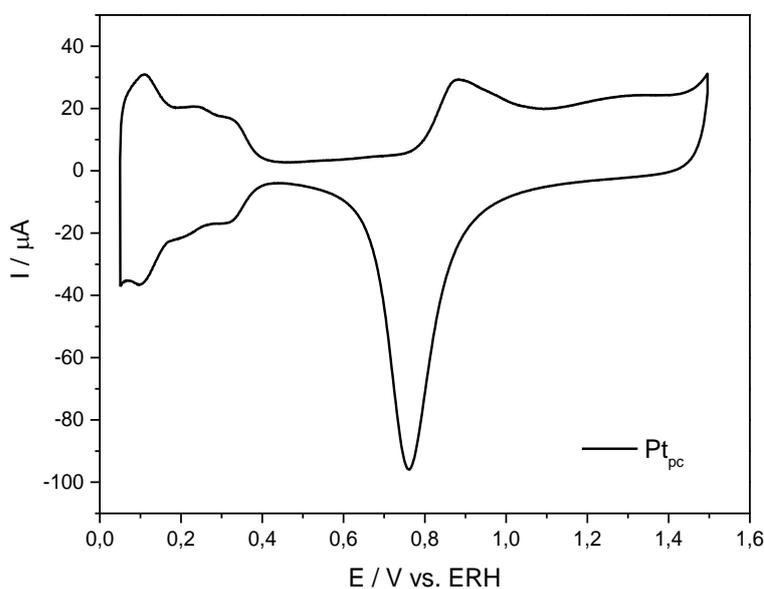


FIGURA 4.1 - Voltametria cíclica da Pt_{pc} entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V em solução de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. T = 25° C.

Durante a varredura anódica, na região entre 0,4 e 0,8 V, o eletrodo apresenta apenas correntes capacitivas devido à acomodação 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 corrente constante em função do potencial.

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

Os demais picos que ocorrem nesta região entre 0,8 e 1,55 V 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 ^[51]. Em potenciais acima de 1,55 V, 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.

A carga de adsorção-dessorção de hidrogênio do perfil obtido foi empregada para o cálculo da área eletroativa do eletrodo. Posteriormente, este valor foi utilizado para a normalização da corrente nos experimentos de eletro-oxidação de metanol e etanol. Para esse cálculo, a carga determinada na região da varredura anódica do voltamograma entre os potenciais de 0,05 e 0,4 V foi dividida por 210 μC cm⁻², que corresponde a carga necessária para a liberação de uma monocamada de hidrogênio adsorvido ^[54], conforme representado na FIGURA 4.2.

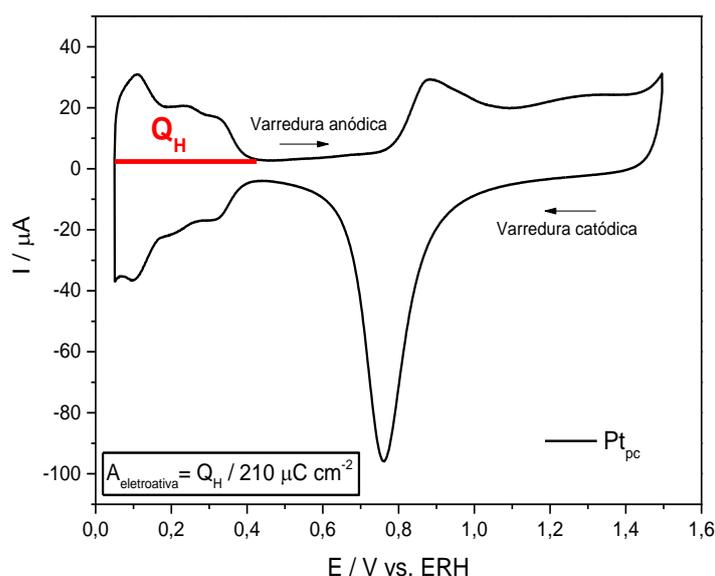


FIGURA 4.2 - Voltametria cíclica da Pt_{pc} entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V em solução de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$.

O estudo da eletrodeposição de Rh e Ru sobre o substrato foi iniciado após a obtenção do perfil voltamétrico da Pt_{pc} . A eletrodeposição de ambos metais da camada intermediária foi realizada mantendo-se o potencial constante em 0,05 V por diferentes valores de tempo, com o objetivo de se obter o número de monocamadas desejado de cada metal. Neste sentido, conforme descrito na parte experimental, as cargas dos depósitos, calculadas pela integral do cronoamperograma obtido durante os diferentes tempos de deposição, foram empregadas. Na FIGURA 4.3, os cronoamperogramas para a eletrodeposição de Rh e Ru sobre Pt_{pc} estão representados.

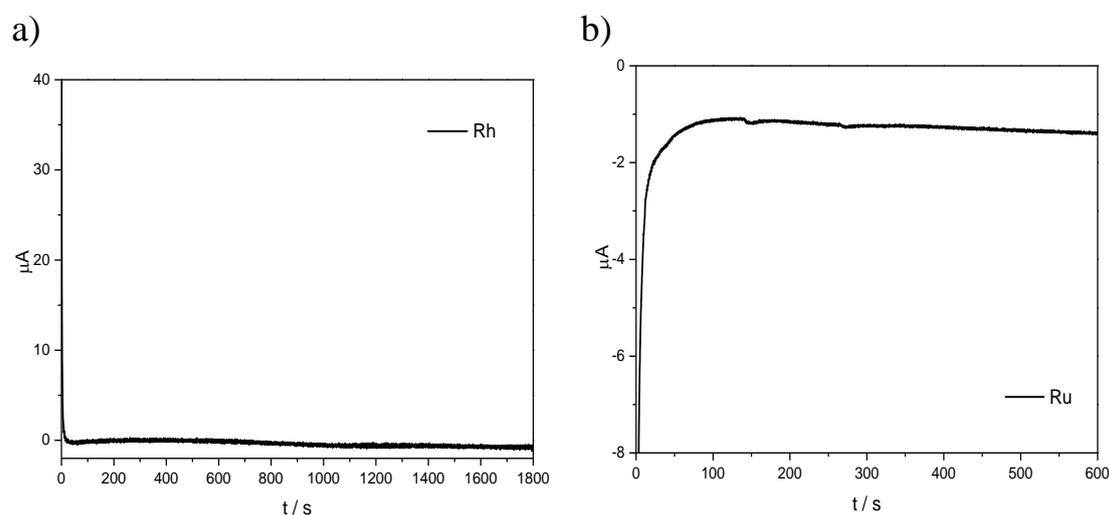


FIGURA 4.3 - Cronoamperogramas para a eletrodeposição de a) Rh por 1800s e de b) Ru por 600s sobre Pt_{pc} , utilizando-se o potencial constante de 0,05 V.

Após a eletrodeposição dos metais da camada intermediária, uma voltametria cíclica na solução de deposição foi realizada para caracterizar o depósito e os processos presentes no perfil voltamétrico. As voltametrias características dos eletrodepósitos de Rh (FIGURA 4.4 a) e Ru (FIGURA 4.4 b) sobre Pt_{pc} são mostradas.

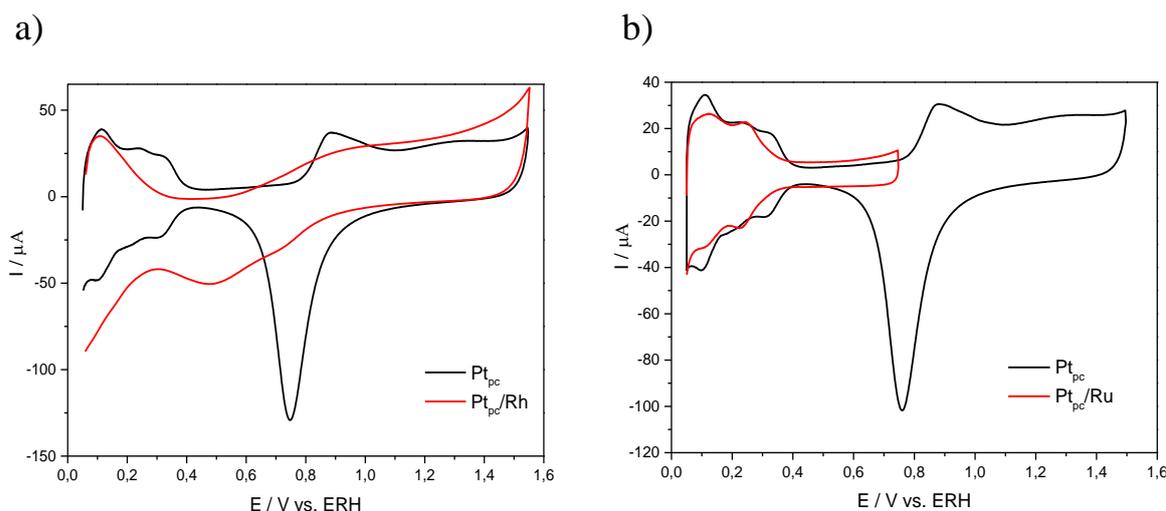


FIGURA 4.4 - Voltametrias cíclicas: a) Pt_{pc} e Pt_{pc}/Rh e b) Pt_{pc} e Pt_{pc}/Ru entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V nas soluções de deposição. $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T= 25^\circ \text{ C}$.

Nas estruturas Pt_{pc}/Rh , a oxidação do hidrogênio adsorvido ocorre entre os potenciais de 0,05 e 0,4 V, na mesma região de potencial que a Pt_{pc} . Em potenciais mais positivos ocorre a formação do óxido de ródio. Durante a varredura catódica, a redução do óxido acontece em potenciais mais negativos que os observados para a redução do óxido de platina e são totalmente reduzidas ao longo da varredura negativa entre 0,4 e 1,55 V ^[14].

Para as composições Pt_{pc}/Ru , a varredura de potencial foi realizada até o potencial de 0,75 V, para evitar a dessorção oxidativa do rutênio da superfície ^[56]. Observa-se que nestas estruturas houve a supressão parcial dos picos de adsorção de hidrogênio pelas espécies de rutênio. Além disso, para a preparação das multicamadas contendo rutênio como camada intermediária, foi utilizada uma solução de $RuCl_3$ preparada alguns dias antes, a fim de ocorrer a produção de espécies rutenil ($[RuO(H_2O)_4]^{2+}$) pela hidrólise das espécies de rutênio ^[57]. Quando uma solução de $RuCl_3$ recentemente preparada é empregada, a adsorção de cloreto ocorre primeiramente, sendo rutênio co-adsorvido como um contra-íon ^[58].

Após a obtenção dos perfis voltamétricos das camadas intermediárias, a etapa de deposição de platina sobre as estruturas Pt_{pc}/Rh e Pt_{pc}/Ru foi iniciada. Para a eletrodeposição de platina foi utilizada

cronoamperometria, mantendo-se o potencial constante de 0,05 V por tempos de deposição de 20 ou 40 segundos para a obtenção de uma ou duas monocamadas de platina, respectivamente. Na FIGURA 4.5, está representado um exemplo de cronoamperograma de depósito da platina.

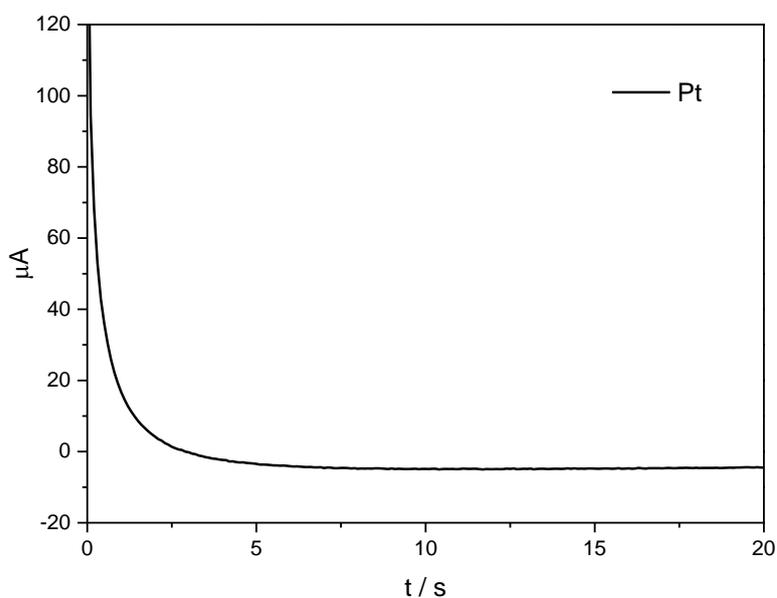


FIGURA 4.5 – Exemplo de cronoamperograma para a eletrodeposição de Pt sobre Pt_{pc}/Rh utilizando-se o potencial constante de 0,05 V por 20 s.

Os perfis voltamétricos dos depósitos de platina para os eletrodos $Pt_{pc}/Rh/Pt$ e $Pt_{pc}/Ru/Pt$, em $HClO_4$ 0,1 mol L^{-1} entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V, foram obtidos após limpeza eletroquímica do depósito no eletrólito suporte. Na FIGURA 4.6, estão apresentados os voltamogramas contendo os perfis da Pt_{pc} , Pt_{pc}/Rh e da estrutura $Pt_{pc}/Rh/Pt$ (FIGURA 4.6 a) e os perfis da Pt_{pc} , Pt_{pc}/Ru e da estrutura $Pt_{pc}/Ru/Pt$ (FIGURA 4.6 b).

Os processos verificados nos depósitos de platina das multicamadas são iguais aos da Pt_{pc} , ocorrendo uma sobreposição dos perfis voltamétricos das estruturas multicamadas metálicas e da Pt_{pc} . Essa sobreposição dos perfis e, principalmente, das áreas eletroativas das estruturas sintetizadas e Pt_{pc} indicam que o depósito de platina recobriu os depósitos de ródio e de rutênio, conforme já

verificado em inúmeros trabalhos do grupo, através de medidas de XPS e AFM [27,59].

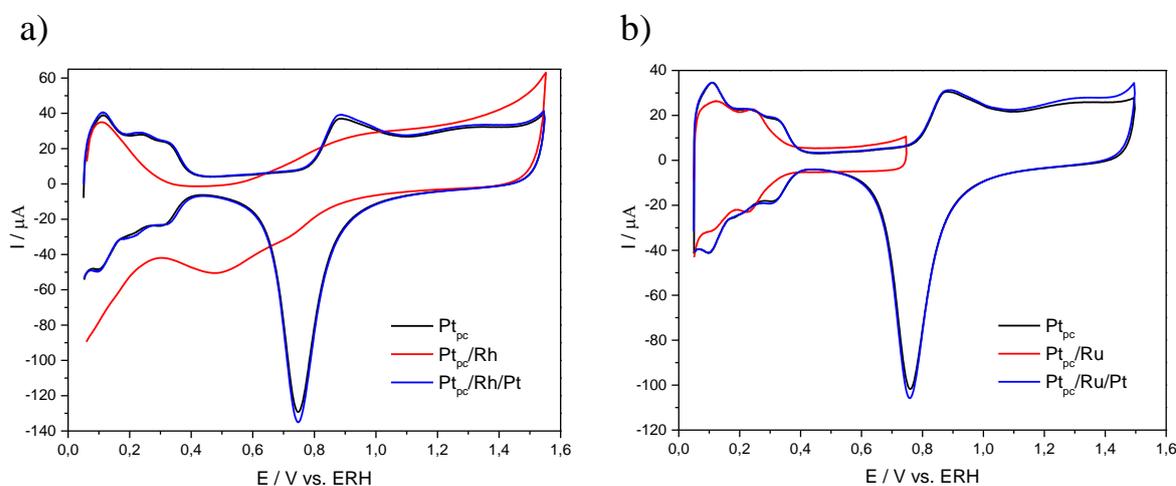


FIGURA 4.6 - Voltametrias cíclicas: a) Pt_{pc} , $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}$ e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$ e b) Pt_{pc} , $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}$ e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}/\text{Pt}$ entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V em solução de HClO_4 0,1 mol L^{-1} . $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{C}$.

A técnica de planejamento fatorial foi empregada neste estudo. Foram estudadas as seguintes variáveis: o número de monocamadas de ródio ou de rutênio e de platina. O objetivo é determinar os efeitos da espessura dessas camadas sobre a atividade eletrocatalítica de metanol e etanol em meio ácido. Dessa maneira, o número de monocamadas 2,0 ou 5,0 foi mantido para as camadas intermediárias de ródio ou rutênio das estruturas, enquanto 1,0 ou 2,0 monocamadas foram mantidas para a camada externa de platina. Na TABELA 4.1, as variáveis e os níveis estudados na obtenção dos resultados descritos nesta seção estão representados.

Foram realizados quatro experimentos para os sistemas contendo ródio ou rutênio como camada intermediária, em duplicata, a fim de se calcular os efeitos dessas variáveis sobre a densidade de corrente de pico da eletro-oxidação de metanol sobre as multicamadas $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$ e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}/\text{Pt}$. Os eletrodos $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$ e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}/\text{Pt}$ sintetizados foram testados para o estudo de suas atividades eletrocatalíticas em relação às eletro-oxidações de metanol e etanol, em meio

ácido, sendo utilizadas as técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e espectroscopia de infravermelho *in situ*.

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

Variáveis	Níveis	
Composição	(-)	(+)
Camada intermediária (Rh ou Ru)	2,0	5,0
Camada externa (Pt)	1,0	2,0

4.2 - Eletro-oxidação de metanol sobre multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Rh/Pt$ e $Pt_{pc}/Ru/Pt$ em meio ácido

A atividade eletrocatalítica dos eletrodos preparados em relação à eletro-oxidação de metanol em meio ácido foi estudada através de voltametria cíclica e cronoamperometria. As voltametrias cíclicas foram realizadas entre os potenciais de 0,05 a 1,55 V (*vs.* ERH), obtendo-se as densidades de corrente de pico, relacionadas ao processo de oxidação do álcool, e o potencial de início desse processo para as diferentes composições de multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Rh/Pt$ e $Pt_{pc}/Ru/Pt$. Para se determinar a eletrólise a potencial constante nas diferentes estruturas sintetizadas, a cronoamperometria foi empregada no potencial de 0,6 V por 1200 segundos.

Além disso, a espectroscopia de infravermelho *in situ* foi utilizada para determinação dos intermediários da reação de eletro-oxidação do metanol e análise do mecanismo envolvido nessa reação. Nas seguintes seções, os principais resultados obtidos serão discutidos e, em todos os casos, os dados foram comparados aos processos correspondentes a Pt_{pc} .

4.2.1 - Eletro-oxidação de metanol sobre multicamadas metálicas Pt_{pc}/Rh/Pt em meio ácido

As curvas voltamétricas características da eletro-oxidação do metanol sobre Pt_{pc} e estruturas Pt_{pc}/Rh/Pt, apresentadas na FIGURA 4.7, são caracterizadas por dois picos durante a varredura anódica e um pico durante a varredura catódica.

Na varredura anódica, a voltametria cíclica da oxidação do metanol sobre Pt_{pc} apresenta o primeiro pico no potencial de 0,85 V e o segundo em 1,25 V. O primeiro processo está relacionado à remoção das espécies desidrogenadas provenientes da oxidação do álcool, que se encontram adsorvidas à superfície do eletrodo, pelas espécies oxigenadas [60, 29]. Inúmeros intermediários podem ser formados durante esse processo, como por exemplo CO, CO₂, HCOOH, HCOH e HCOOCH₃, ocorrendo, posteriormente, a re-adsorção do metanol [60].

No segundo processo anódico, no potencial de 1,25 V, HCOH, CO₂ e HCOOH são as principais espécies produzidas [60]. O pico em 0,69 V, durante a varredura catódica, está associado à re-oxidação de metanol adsorvido, bem como de outras espécies [60, 61]. Para as diferentes composições das multicamadas metálicas Pt_{pc}/Rh/Pt, esses processos também podem ser notados.

Esses aumentos na densidade de corrente podem ser correspondentes à remoção dos produtos adsorvidos e desidrogenados derivados da oxidação do metanol pelas espécies presentes na superfície da Pt como, por exemplo, o PtOH [29]. Além disso, um acréscimo no segundo processo anódico, que se inicia em aproximadamente 1,25 V, foi observado nas multicamadas, podendo ocorrer a produção de HCOH, CO₂ e HCOOH [62]. Para a determinação desses intermediários e elucidação do mecanismo de reação se torna necessário o estudo através de técnicas espectroscópicas *in situ*, que será apresentado na próxima seção.

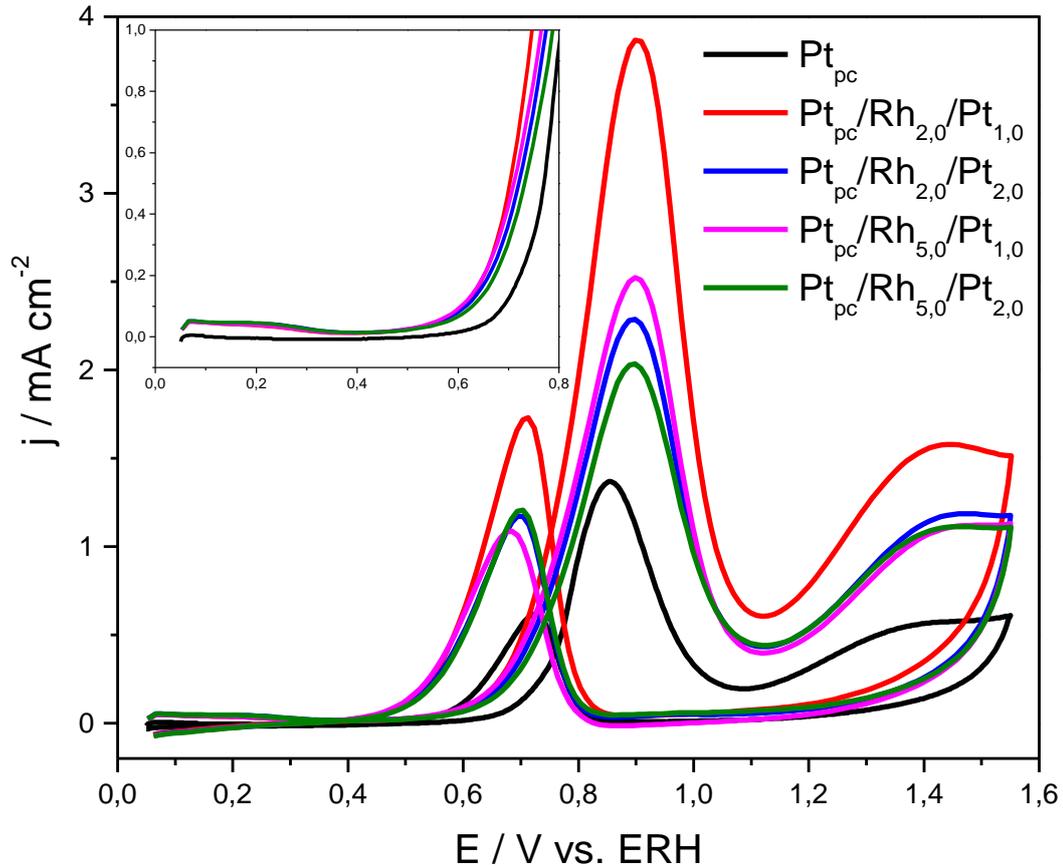


FIGURA 4.7 - Voltametrias cíclicas de eletro-oxidação de metanol sobre Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Rh/Pt$ entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V, em metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. *Inset*: Início do processo de eletro-oxidação de metanol sobre Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Rh/Pt$. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

A estrutura que apresentou maior densidade de corrente de pico e, conseqüentemente, maior atividade eletrocatalítica em relação à oxidação de metanol foi $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$, composta por 2,0 monocamadas de ródio e 1,0 monocamada de platina, apresentando um aumento de 283% na densidade de corrente de pico comparada à Pt_{pc} . As multicamadas $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{1,0}$, $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{2,0}$ e $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{2,0}$ apresentaram incrementos de 184%, 166% e 147%, respectivamente, nas densidades de corrente em 0,9 V. Dentre as multicamadas metálicas, apesar da composição $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{2,0}$ obter menor densidade de corrente de pico, essa densidade foi maior que a do substrato (Pt_{pc}). Além disso, o início do processo de eletro-oxidação do metanol sobre a Pt_{pc} e as estruturas $Pt_{pc}/Rh/Pt$

sintetizadas pode ser observado no *inset* da FIGURA 4.7, notando-se que as multicamadas metálicas apresentaram deslocamento de potencial para potenciais mais negativos quando comparadas a Pt_{pc} .

Na FIGURA 4.8, as médias das respostas para densidade de corrente de pico (FIGURA 4.8 a) e potencial de *onset* (FIGURA 4.8 b) obtidas no planejamento fatorial 2^2 estão representadas nos vértices do quadrado. O eixo horizontal representa os níveis do número de monocamadas de platina, enquanto o vertical indica os níveis do número de monocamadas de ródio.

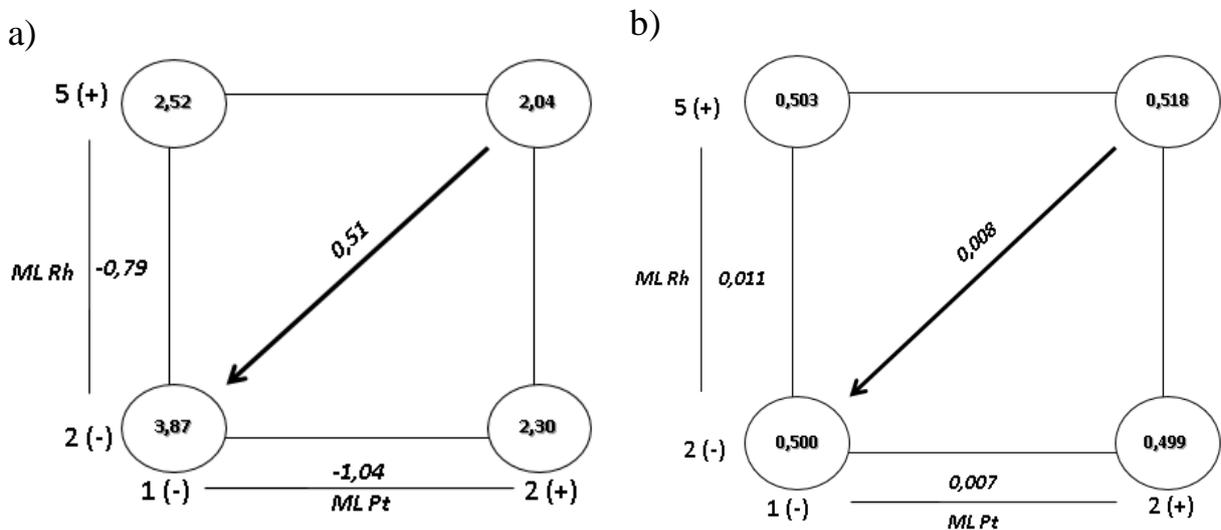


FIGURA 4.8 - Representação das respostas obtidas no planejamento fatorial 2^2 para multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Rh/Pt$: a) densidade de corrente de pico e b) potencial de *onset*.

Na análise das densidades de corrente de pico (FIGURA 4.8 a), as respostas indicaram que a melhor condição de resposta é correspondente ao nível (-) para o número de monocamadas de ródio e de platina ($Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$). Na FIGURA 4.8 b, o menor *onset* de potencial foi observado para as estruturas com o nível (-) para o número de monocamadas de ródio e para os níveis (-) e (+) para o número de monocamadas de platina ($Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ e $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{2,0}$).

Na TABELA 4.2, estão apresentados os valores dos efeitos principais e de interação entre as variáveis para as densidades de corrente de pico (j) e potencial de *onset* (E_{onset}) para o planejamento fatorial 2^2 para a multicamada

metálica Pt_{pc}/Rh/Pt. O valor negativo dos efeitos principais acarreta um decréscimo na resposta das densidades de corrente de pico com o aumento dos níveis, devido a maior resposta ser obtida nos níveis baixos da camada intermediária e da camada externa (Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}). No caso das respostas para o potencial de *onset*, o valor positivo dos efeitos principais provoca um acréscimo na resposta com o aumento dos níveis, uma vez que a menor resposta foi obtida nos níveis baixos de ambas camadas (Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}).

TABELA 4.2 - Efeitos principais e de interação nas densidade de corrente de pico (j) e potencial de *onset* (E_{onset}) para o planejamento fatorial 2² para a multicamada metálica Pt_{pc}/Rh/Pt.

Pt_{pc}/Rh/Pt		
Efeitos Principais	j (mA cm ⁻²)	E_{onset} (V)
1 (ML Ru / 1 ou 5)	-0,79 ± 0,02	0,011 ± 0,003
2 (ML Pt / 1 ou 2)	-1,04 ± 0,02	0,007 ± 0,003
Interação de 2 Fatores		
1 2	0,51 ± 0,02	0,008 ± 0,003

As cronoamperometrias para a eletro-oxidação do metanol sobre a Pt_{pc} e as estruturas sintetizadas foram realizadas para se analisar o efeito dos intermediários de reação, que se adsorvem fortemente aos eletrodos ao longo do processo de oxidação do álcool, como por exemplo o CO. As cronoamperometrias foram realizadas no potencial de 0,6 V, pois neste potencial se inicia o processo de oxidação do metanol sobre a Pt_{pc}. Dessa maneira, pode-se comparar a atividade das estruturas multicamadas metálicas a da Pt_{pc} neste determinado potencial.

A FIGURA 4.9 apresenta as densidades de correntes finais obtidas nos cronoamperogramas, no potencial de 0,6 V, para a Pt_{pc} e todas as composições de multicamadas metálicas Pt_{pc}/Rh/Pt. As densidades de corrente finais, obtidas em 1200 segundos, foram maiores em todas as composições de multicamadas Pt_{pc}/Rh/Pt quando comparadas a Pt_{pc}, indicando melhor atividade eletrocatalítica para as estruturas sintetizadas e também uma menor taxa de adsorção de espécies, que envenenam a superfície do eletrodo e impedem a adsorção de espécies

orgânicas sobre essa superfície posteriormente. O eletrodo $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{2,0}/\text{Pt}_{1,0}$ apresentou a maior densidade de corrente final e, conseqüentemente, o menor envenenamento pelas espécies intermediárias, seguido pelo $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{5,0}/\text{Pt}_{1,0}$, obtendo melhor atividade catalítica que a Pt_{pc} , conforme já verificado através das curvas voltamétricas.

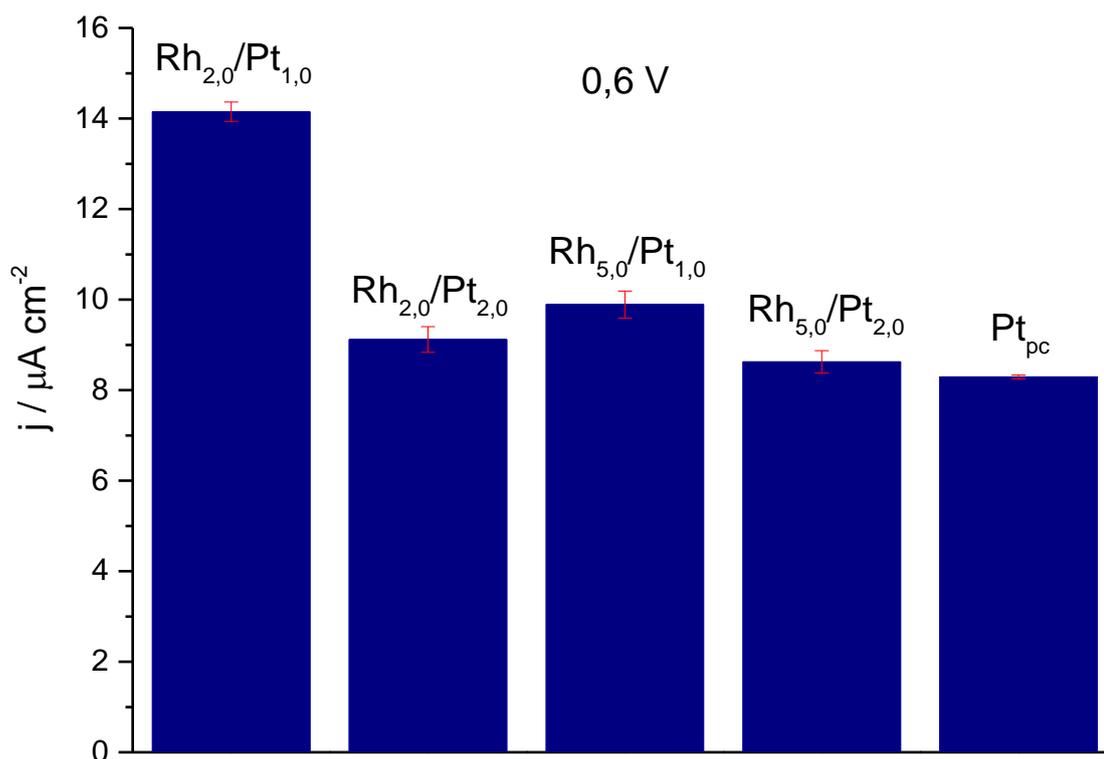


FIGURA 4.9 - Densidades de corrente finais das cronoamperometrias no potencial de 0,6 V, no tempo de 1200 s, para Pt_{pc} e todas as composições de $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$.

Analisando a eletro-oxidação do metanol sobre as multicamadas metálicas $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$, os resultados poderiam ser explicados pela interação eletrônica entre a superfície de platina exposta e a camada intermediária de ródio, e pelo efeito bifuncional, que pode facilitar a oxidação de intermediários em menores potenciais, resultando no incremento da atividade eletrocatalítica dos eletrodos multicamadas na eletro-oxidação do metanol.

4.1.1.1 Estudo espectroscópico da eletro-oxidação de metanol sobre Pt_{pc} e Pt_{pc}/Rh/Pt em meio ácido, utilizando FTIR *in situ*

Para o estudo dos intermediários e produtos da eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas, assim como para a elucidação dos mecanismos envolvidos nessas reações, a técnica de espectroscopia de infravermelho *in situ* tem sido bastante utilizada. Neste trabalho, os experimentos espectroscópicos da eletro-oxidação do metanol foram realizados para o eletrodo de Pt_{pc} e para o eletrodo multicamada metálica Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}, que apresentou a melhor atividade electrocatalítica nos estudos voltamétricos e cronoamperométricos.

Para esses experimentos, saltos potencioestáticos de 0,1 V foram aplicados para a coleta dos espectros. Inicialmente, uma análise espectroscópica do eletrodo de Pt_{pc} foi realizada para sua comparação ao eletrodo multicamada metálica sintetizado.

O mecanismo de eletro-oxidação do metanol sobre Pt_{pc} envolve reações paralelas compostas pela produção de intermediários reativos, que se oxidam em menores potenciais. A técnica detecta ainda os resíduos quimicamente adsorvidos. Neste sentido, a detecção de CO, que diminui a atividade do eletrodo, devido ao envenenamento catalítico é bastante importante [25].

O principal produto da oxidação completa do metanol é o CO₂ e os produtos secundários provenientes da oxidação incompleta desse álcool são HCHO, HCOOH e CO_{ads}. Nesse mecanismo, uma rota produz CO₂ através da formação de CO fortemente adsorvido na superfície do eletrodo, envolvendo quatro consecutivas reações de desidrogenação. A oxidação deste adsorbato, pela reação de Langmuir-Hinshelwood [5], leva a formação de CO₂. A segunda rota de reação consiste na produção de ácido fórmico, formaldeído, formiato e CO₂, sendo denominada rota direta [5].

As bandas dos principais intermediários e produtos da reação que serão analisadas e discutidas para a eletro-oxidação do metanol estão descritas na TABELA 4.3.

TABELA 4.3 - Bandas relacionadas aos intermediários e produtos da reação de eletro-oxidação do metanol [63,64,65,66].

v / cm⁻¹	Espécie
3250	H ₂ O (estiramento simétrico O-H)
2954	CH ₃ OH (estiramento assimétrico C-H)
2865	Formiato (estiramento simétrico C-H)
2842	CH ₃ OH (estiramento simétrico C-H)
2340	CO ₂ (estiramento assimétrico)
2270	Formaldeído (estiramento simétrico C-O)
2050	CO _L (estiramento C-O)
1640	Ácido fórmico (estiramento simétrico C-O)
1625	H ₂ O (deformação angular)

Na FIGURA 4.10, os espectros de FTIR *in situ* em função do potencial para a eletro-oxidação de metanol 0,5 mol L⁻¹ em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ sobre Pt_{pc} estão representados. Conforme descrito no capítulo anterior, as bandas negativas se relacionam às espécies produzidas, enquanto as positivas se referem as espécies consumidas durante a reação. Observa-se que o produto majoritário da reação de oxidação do metanol sobre o eletrodo de Pt_{pc} se encontra em 2340 cm⁻¹, correspondendo ao CO₂ produzido pela oxidação total das moléculas adsorvidas. Essa espécie começa a ser produzida no potencial de 0,6 V, durante a eletro-oxidação do metanol sobre a Pt_{pc}, conforme pode ser notado na FIGURA 4.10.

As bandas em 2954 e 2842 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico C-H do metanol adsorvido, respectivamente, sendo produzidas devido à desidrogenação do metanol, indicando que, durante a varredura de potenciais, a molécula de metanol está sendo consumida. Entre essas bandas, em 2865 cm⁻¹, pode estar localizada uma banda referente ao estiramento

simétrico C-H do formiato, que devido à distorção e proximidade entre as duas bandas, se encontra sobreposta.

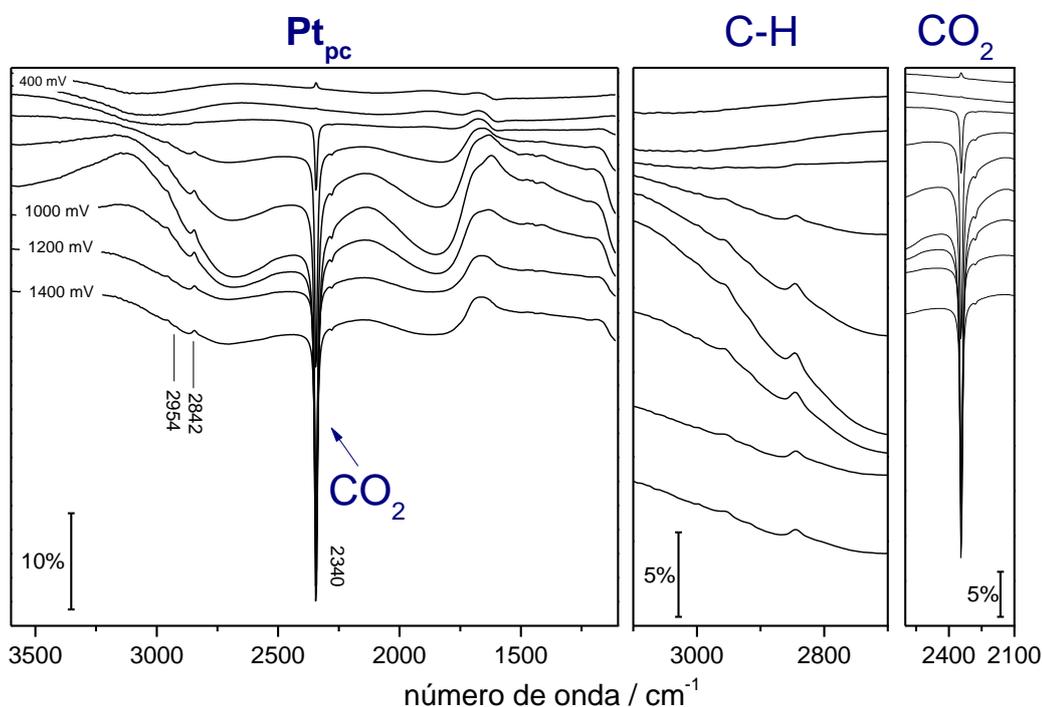


FIGURA 4.10 - Espectros de FTIR *in situ* em função do potencial para eletro-oxidação de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre Pt_{pc} . $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: 8 cm^{-1} .

Em 1625 cm^{-1} , observa-se uma banda positiva relacionada à deformação angular da água, que está sendo consumida ao longo da varredura de potenciais, e se sobrepõe a banda referente ao estiramento simétrico C-O do ácido fórmico. Em potenciais mais altos ($0,7 \text{ V}$), uma banda negativa em 2270 cm^{-1} pode ser atribuída ao formaldeído produzido como intermediário da reação de oxidação do álcool.

A banda atribuída ao estiramento C-O do monóxido de carbono ligado linearmente à superfície do eletrodo, CO_L , relacionada ao intermediário que, geralmente, se encontra fortemente adsorvido à superfície da Pt_{pc} , não foi observada nos espectros utilizando reflexão externa. Dessa maneira, para a análise deste intermediário, foram realizados experimentos utilizando o modo de reflexão interna, em que um filme fino do metal a ser analisado é depositado em um prisma

transparente ao IR com alto índice refrativo, como Si e Ge, sendo este utilizado como eletrodo de trabalho [30]. O feixe IR de uma fonte de luz se encontra focado na interface da parte de trás do eletrodo através do prisma e a radiação refletida é totalmente detectada, e, assim, uma camada espessa de solução pode ser utilizada nesse modo [67].

A adsorção de fundo pela solução é muito menor nesse modo quando comparada ao de reflexão externo (IRAS). Além disso, se a superfície do eletrodo tem uma rugosidade a escala nanométrica, a absorção pelas moléculas adsorvidas na superfície é significativamente melhorada pelo efeito de absorção IR na superfície [68]. A absorção observada é 10 vezes maior que a observada pelo IRAS e os sinais da superfície e da solução são comparáveis no modo ATR. Além disso, a subtração da solução de fundo é mais fácil que no modo IRAS [30].

No modo ATR, a alta qualidade do espectro pode ser obtida usando tempos de aquisição de espectros muito mais baixos que em IRAS. Devido à alta sensibilidade da superfície e transporte de massa livre, a espectroscopia SEIRA no modo ATR (ATR-SEIRA) permite monitoramento resolvida no tempo das reações de superfície com tempos de resolução até a escala de microssegundo [68]. Dessa maneira, a utilização de ATR-SEIRA torna-se interessante para se determinar as espécies adsorvidas à superfície do eletrodo e o mecanismo de reações eletroquímicas.

Para o estudo das espécies adsorvidas sobre a superfície do eletrodo de Pt_{pc}, um filme fino de platina foi depositado sobre a superfície de um prisma de Si e os espectros obtidos para a eletro-oxidação do metanol 0,5 mol L⁻¹ em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ em função do potencial se encontram na FIGURA 4.11.

Na FIGURA 4.11, as duas bandas em 2060 e 1840 cm⁻¹ correspondem ao estiramento C-O do CO adsorvido linearmente à Pt (CO_L) e ao estiramento C-O do CO ligado em ponte à superfície de Pt (CO_B), respectivamente, e a banda fraca em 1320 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento simétrico OCO⁻ de formiato adsorvido à superfície de Pt em uma configuração de

ponte [67,68,32]. A banda em torno de 3660 cm^{-1} corresponde ao estiramento O-H ($\nu(\text{OH})$) da água interfacial sobre a superfície da Pt e a banda negativa em 1600 cm^{-1} é atribuída à flexão H-O-H ($\delta(\text{HOH})$) de água interfacial sobre Pt.

Analisando os espectros obtidos acima, nota-se as bandas negativas relacionadas aos estiramentos da água, indicando que essa molécula está sendo consumida durante a varredura de potenciais, assim como os resultados obtidos com o modo de reflexão externo. A banda atribuída ao formiato inicia sua formação à medida que as bandas de CO estão sendo consumidas. Além disso, verifica-se as duas bandas referentes a CO_L e CO_B , que se encontram adsorvidas à superfície da Pt_{pc} , indicando que ocorre o processo de envenenamento catalítico dessas espécies sobre a superfície do eletrodo.

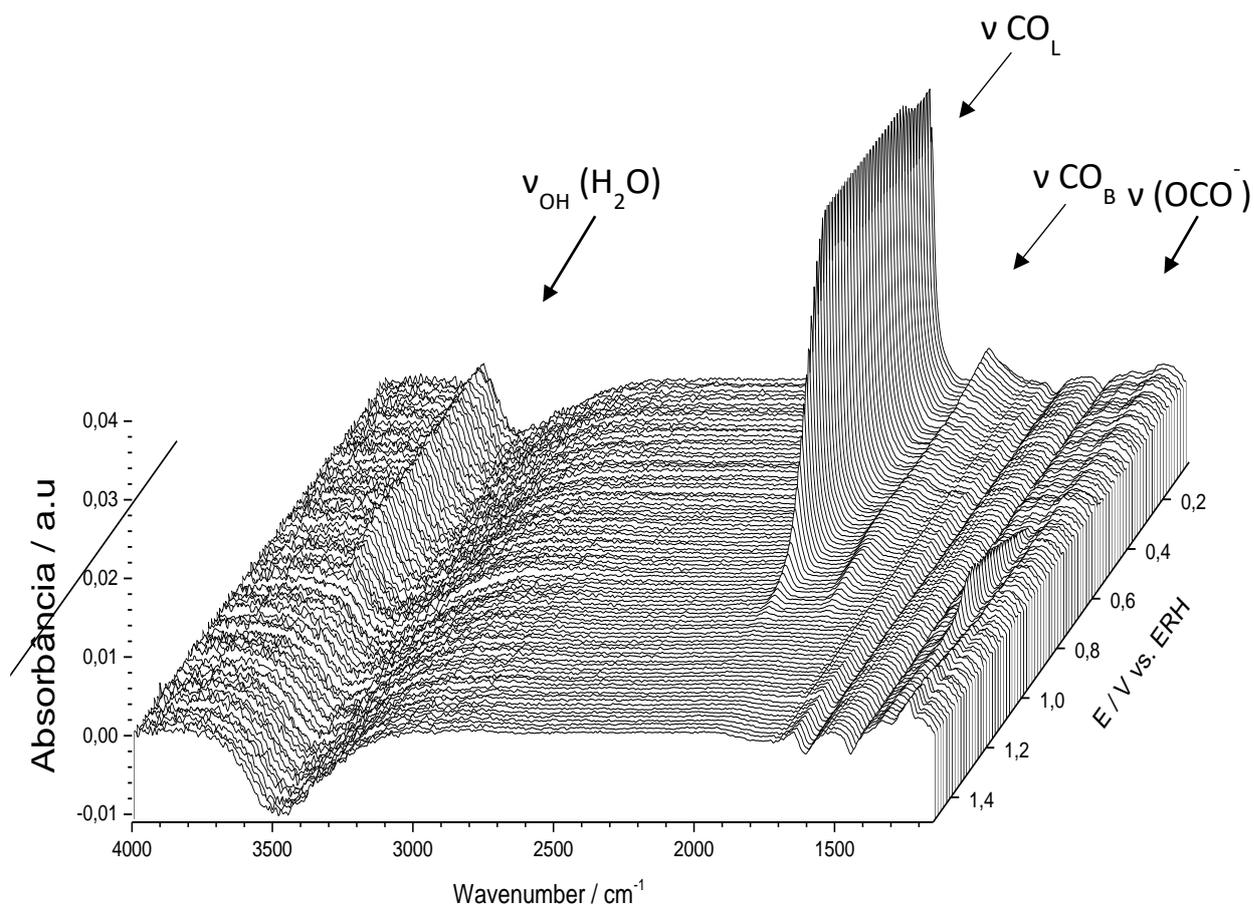


FIGURA 4.11 - Séries de espectros ATR-SEIRA registrado simultaneamente com o experimento de eletro-oxidação de metanol $0,5\text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ no eletrodo de Pt_{pc} . Resolução 8 cm^{-1} . 15 scans.

A FIGURA 4.12 apresenta a relação entre as áreas integradas das bandas de CO_L (2060 cm^{-1}), CO_B (1840 cm^{-1}) e formiato (1320 cm^{-1}) para Pt_{pc} em função do potencial. É possível observar que durante a varredura de potenciais, enquanto as espécies CO_L e CO_B estão sendo consumidas, a espécie formiato inicia sua formação em $0,7\text{ V}$, podendo estar relacionada à produção do ácido fórmico durante a reação de oxidação do metanol sobre a Pt_{pc} .

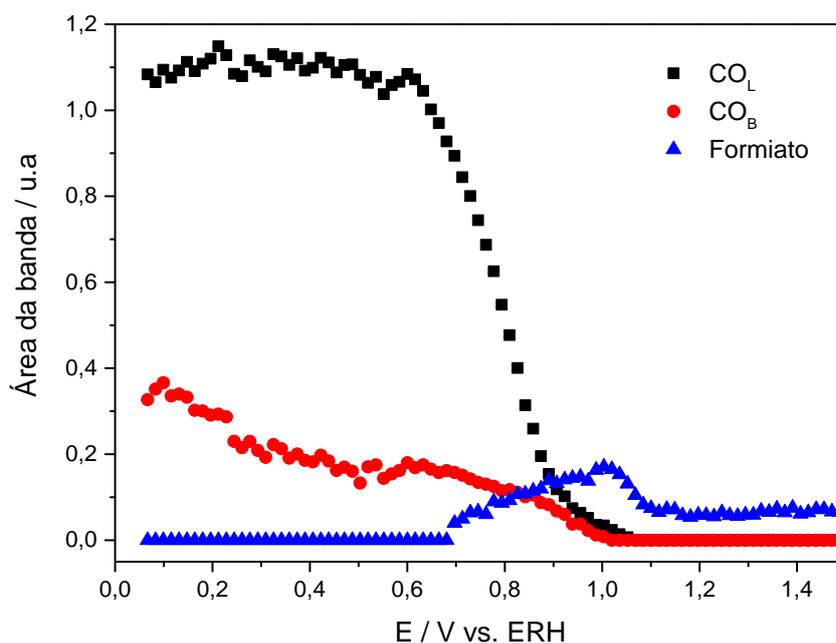
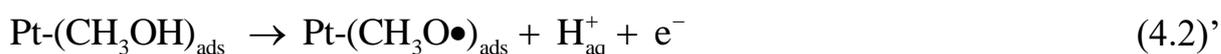
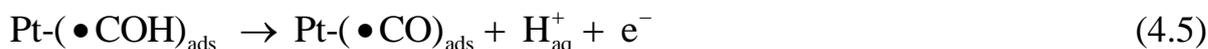
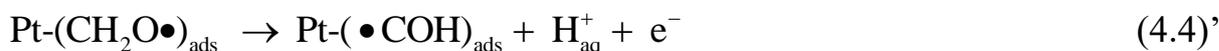
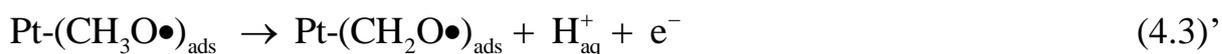
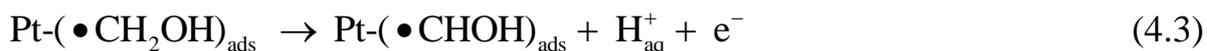


FIGURA 4.12 – Relação entre as áreas das bandas de CO_L (2060 cm^{-1}), CO_B (1840 cm^{-1}) e formiato (1320 cm^{-1}) para Pt_{pc} em função do potencial.

Dessa maneira, a primeira etapa da reação de eletro-oxidação do metanol sobre Pt_{pc} consiste na adsorção da molécula do metanol seguida pela sua dissociação em várias espécies adsorvidas, que são convertidas em espécies que se adsorvem fortemente à superfície do eletrodo, provocando o envenenamento catalítico ^[69]. Essas reações podem ser representadas pelas seguintes equações ^[69]:

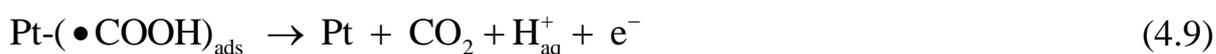
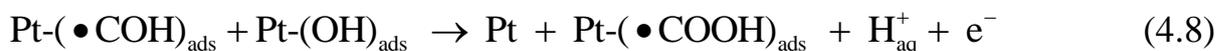




Segundo Léger, a etapa de formação do intermediário $(\bullet\text{COH})_{\text{ads}}$ é importante no mecanismo de reação, uma vez que esse pode ser considerado como um intermediário ativo, conduzindo diretamente para o produto final de oxidação do álcool, ou como precursor das espécies que envenenam a superfície do eletrodo [69]. Além disso, a oxidação desse intermediário requer a presença de espécies OH provenientes da dissociação da água, resultando na reação de superfície que produz o produto final de oxidação (CO_2) [69]:

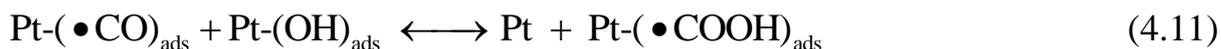


O intermediário $(\bullet\text{COH})_{\text{ads}}$ também pode reagir com as espécies OH da seguinte maneira [69]:



Em potenciais mais positivos, as espécies CO podem ser oxidadas através das reações [69]:





Portanto, o mecanismo para a eletro-oxidação do metanol sobre Pt_{pc} , descrito pelas equações acima, considera todos os produtos de reação identificados pelas medidas de FTIR *in situ*, como a produção de formaldeído (após as reações 4.3 ou 4.3' e 4.4 ou 4.4'), a formação de ácido fórmico (após as reações 4.8 ou 4.11) e a produção do produto final de oxidação CO_2 (das equações 4.7, 4.9 ou 4.10).

Infelizmente, o modo ATR-SEIRA não pode ser utilizado para estudar a reação de eletro-oxidação de metanol sobre as multicamadas metálicas. A razão disto é não se conseguir produzir uma multicamada sobre a superfície do prisma. Por esta razão, estas medidas foram realizadas utilizando o modo IRAS. Na FIGURA 4.13, os espectros de FTIR *in situ* para a eletro-oxidação do metanol sobre a multicamada metálica $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{2,0}/\text{Pt}_{1,0}$ em função do potencial, utilizando o modo de reflexão externo, estão representados. As bandas presentes nos espectros para a oxidação do metanol sobre $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{2,0}/\text{Pt}_{1,0}$, ao longo da varredura de potenciais, são idênticas as encontradas nos espectros da Pt_{pc} .

O produto majoritário da reação é o CO_2 , cuja banda está em 2340 cm^{-1} , sendo o produto da reação de oxidação total do álcool. No potencial de 0,6 V, esse produto começa a ser produzido na multicamada $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{2,0}/\text{Pt}_{1,0}$, assim como para o eletrodo de Pt_{pc} . É possível observar também as bandas relacionadas aos estiramentos assimétrico e simétrico C-H do metanol adsorvido, indicando que essas espécies estão sendo consumidas para a produção dos intermediários e produtos da reação.

A molécula de água está sendo consumida durante a varredura de potenciais, como pode ser visto na região do espectro em 1625 cm^{-1} , em que aparece uma banda positiva relacionada ao consumo de espécies. Nessa região do espectro, próxima a banda da água, encontra-se uma banda referente ao ácido fórmico, que está sobreposta à da água, e uma banda sobreposta

referente ao formiato está entre as bandas atribuídas aos estiramentos C-H do metanol adsorvido. Uma banda negativa em 2270 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao formaldeído produzido como intermediário da reação de oxidação do álcool, se inicia em $0,8\text{ V}$.

Além disso, a banda atribuída ao CO_L , que surgiria em 2050 cm^{-1} , não foi observada nos espectros para a eletro-oxidação do metanol sobre a multicamada $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{2,0}/\text{Pt}_{1,0}$. Devido ao fato do modo ATR-SEIRA não poder ser utilizado para estudar a reação de eletro-oxidação do álcool sobre as multicamadas metálicas, não foi possível observar se as bandas referentes ao CO adsorvido sobre a superfície da multicamada $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{2,0}/\text{Pt}_{1,0}$ estão presentes. Dessa maneira, apesar da produção de intermediários como ácido fórmico e formaldeído, não pode ser afirmado qual a rota preferencial que ocorre durante a eletro-oxidação do metanol sobre a multicamada.

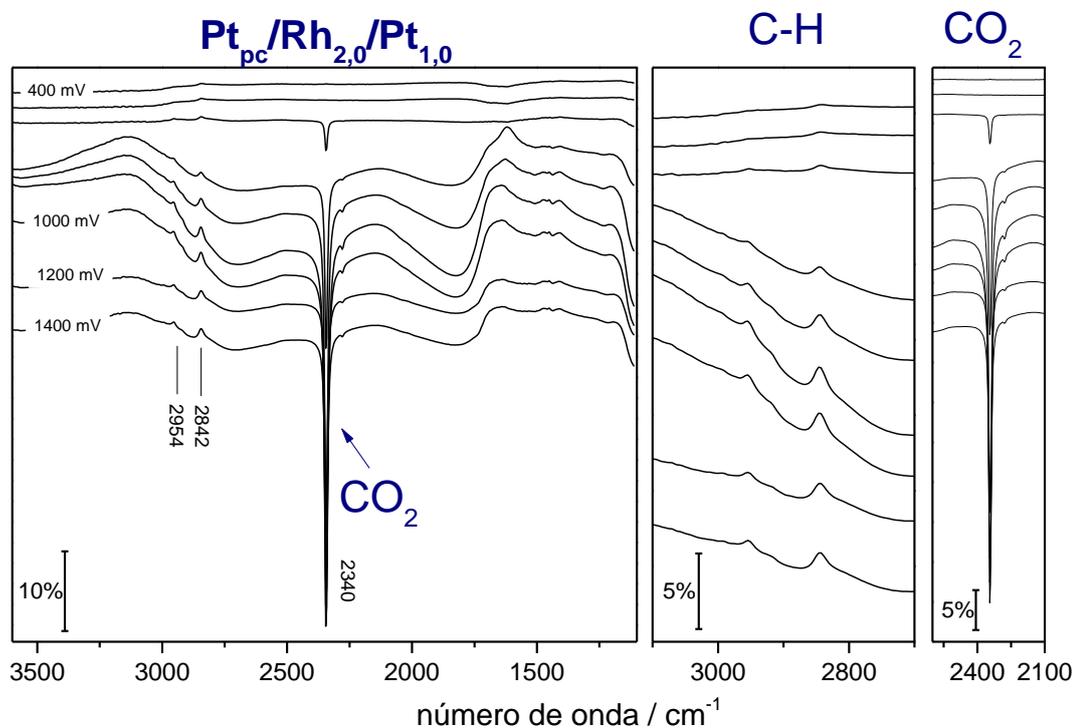


FIGURA 4.13 - Espectros de FTIR *in situ* em função do potencial para eletro-oxidação de metanol $0,5\text{ mol L}^{-1}$ em $\text{HClO}_4\text{ }0,1\text{ mol L}^{-1}$ sobre $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{2,0}/\text{Pt}_{1,0}$. $E_{\text{ads}} = 0,05\text{ V}$.

Resolução: 8 cm^{-1} .

Na FIGURA 4.14, a relação entre as áreas das bandas integradas de CO_2 (2340 cm^{-1}) e estiramentos simétricos e assimétricos C-H do metanol (2842 cm^{-1} e 2954 cm^{-1}) para Pt_{pc} e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{2,0}/\text{Pt}_{1,0}$, em função do potencial, está mostrada. O metanol é consumido ao longo da varredura de potenciais na Pt_{pc} e na multicamada $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{2,0}/\text{Pt}_{1,0}$. No eletrodo de Pt_{pc} , o consumo desta espécie se inicia em aproximadamente $0,6\text{ V}$, enquanto no eletrodo multicamada seu consumo já começa nos primeiros potenciais.

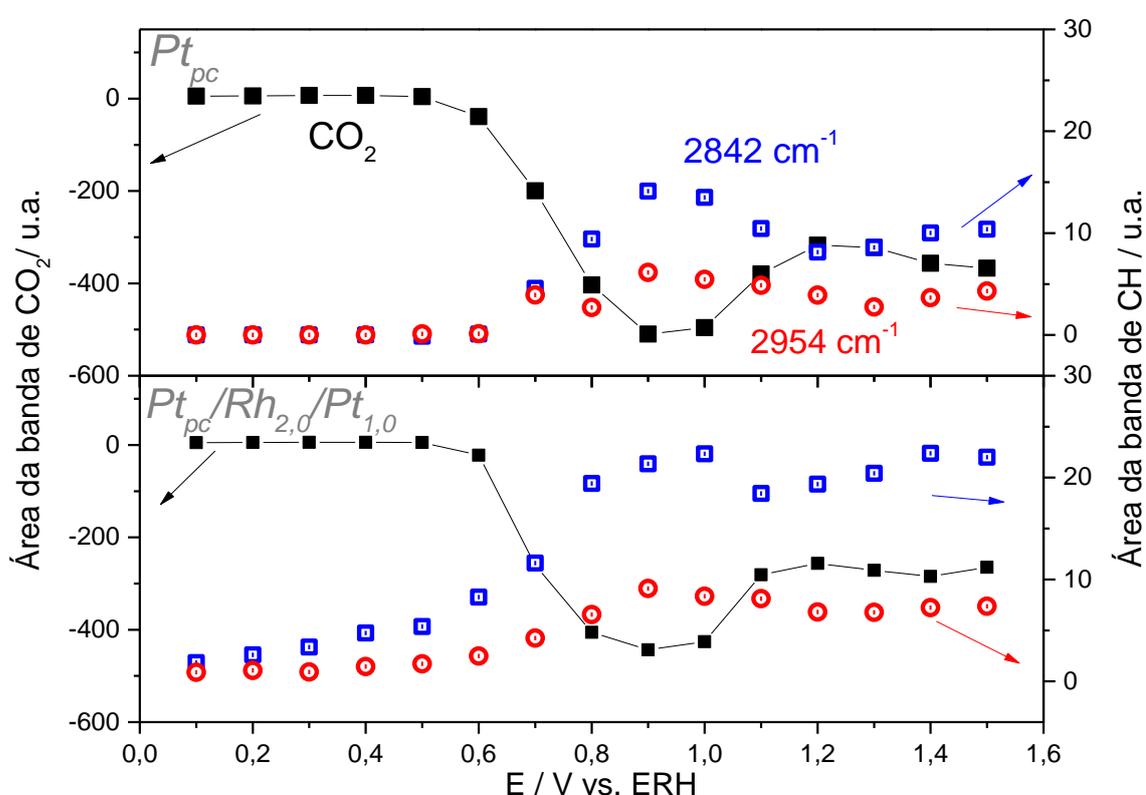


FIGURA 4.14 - Relação entre as áreas das bandas de CO_2 (2340 cm^{-1}) e metanol (2842 cm^{-1} e 2954 cm^{-1}) para Pt_{pc} e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{2,0}/\text{Pt}_{1,0}$ em função do potencial.

Na Figura 4.15, uma proposta do mecanismo de reação simplificado está representada. Nessa proposta, o mecanismo para a eletro-oxidação do metanol através da rota direta é identificado através das reações de (a)-(d), seguida pelas reações (g), (h), (i), que correspondem à desidrogenação do metanol, com produção de formaldeído e ácido fórmico, produzindo CO_2 . A rota indireta é

composta pelas reações de (a)-(d), seguida pelas reações (e), (f), (i), que correspondem à desidrogenação do metanol, formação do monóxido de carbono, que reage com a espécie OH proveniente da dissociação da água, produzindo ácido fórmico e, posteriormente, CO_2 .

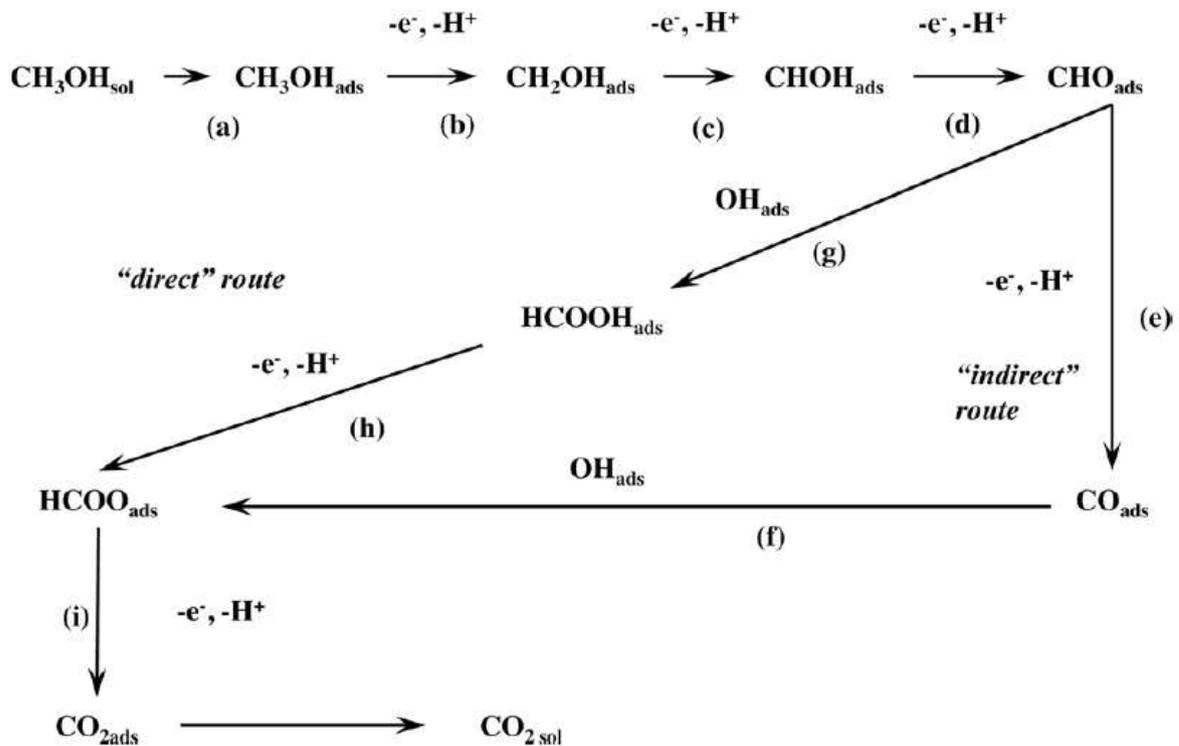


FIGURA 4.15 - Representação simplificada da proposta para o mecanismo de reação da eletro-oxidação do metanol sobre Pt_{pc} e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{2,0}/\text{Pt}_{1,0}$ [70].

4.2.2 - Eletro-oxidação de metanol sobre multicamadas metálicas $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}/\text{Pt}$ em meio ácido

A atividade eletrocatalítica das multicamadas metálicas $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}/\text{Pt}$ em relação à eletro-oxidação do metanol foi estimada através de voltametria cíclica e cronoamperometria. Além disso, os intermediários e produtos da reação de oxidação do álcool foram determinados através de espectroscopia de infravermelho *in situ* (FTIR *in situ*). Os dados obtidos para esses eletrodos foram comparados aos processos da Pt_{pc} .

Foram realizadas voltametrias cíclicas para o estudo da eletro-oxidação do metanol, entre os potenciais de 0,05 a 1,55 V, sobre as estruturas sintetizadas e os processos que ocorrem nas multicamadas $Pt_{pc}/Ru/Pt$ são iguais aos da Pt_{pc} , que foram descritos na seção 4.2.1.

Observou-se uma variação na densidade de corrente de pico nos eletrodos $Pt_{pc}/Ru/Pt$, no potencial de 0,9 V durante a varredura anódica, nas voltametrias de eletro-oxidação do metanol. Todas as composições das estruturas sintetizadas apresentaram maior densidade de corrente de pico que a Pt_{pc} , como pode ser notado na FIGURA 4.16. O eletrodo que apresentou maior densidade de corrente de pico foi o composto por 5,0 monocamadas de rutênio e 2,0 monocamadas de platina, $Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{2,0}$, tendo um incremento de 422% na densidade de corrente em relação à Pt_{pc} .

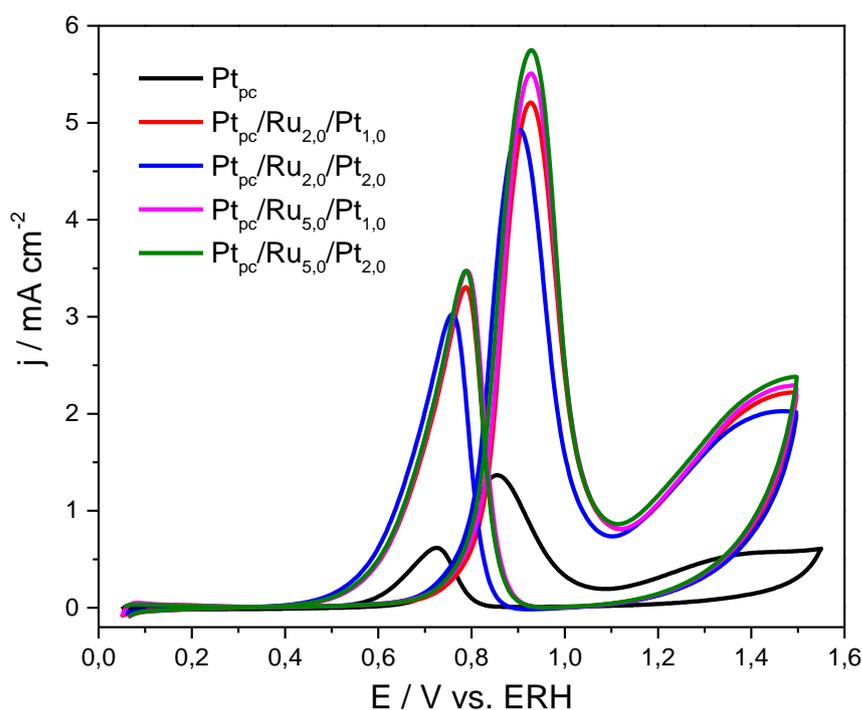


FIGURA 4.16 - Voltametrias cíclicas de eletro-oxidação de metanol sobre Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Ru/Pt$ entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V, na solução de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

As composições $Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{1,0}$, $Pt_{pc}/Ru_{2,0}/Pt_{1,0}$ e $Pt_{pc}/Ru_{2,0}/Pt_{2,0}$ obtiveram aumentos de 400%, 380% e 360% na densidade de corrente de pico, respectivamente, quando comparadas ao eletrodo de Pt_{pc} . A remoção das espécies desidrogenadas resultantes da eletro-oxidação do metanol, que se encontram adsorvidas à superfície do eletrodo, pelas espécies que estão na superfície da Pt ($PtOH$) podem ser responsáveis por essas variações nas densidades de corrente [29]. Na FIGURA 4.17, pode ser notado que o potencial de início da eletro-oxidação do metanol sobre todas as composições da multicamada $Pt_{pc}/Ru/Pt$ inicia-se em aproximadamente 0,6 V, assim como no eletrodo de Pt_{pc} , não ocorrendo deslocamento de potencial de início de processo nas estruturas sintetizadas.

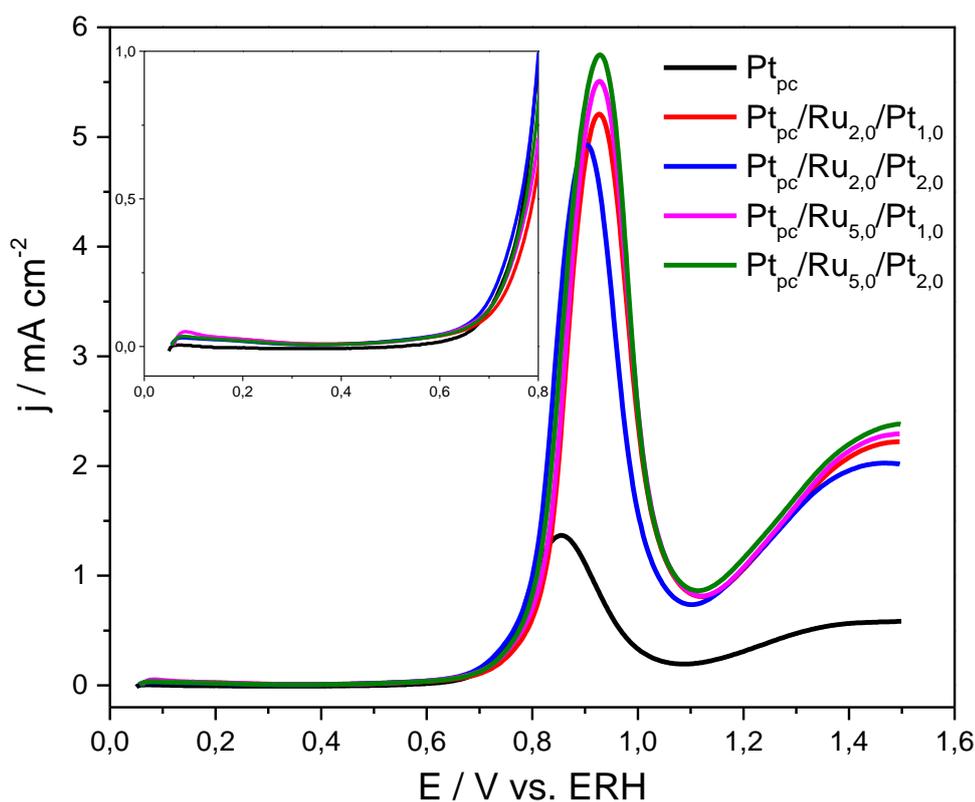


FIGURA 4.17 – Voltametrias lineares de eletro-oxidação de metanol sobre Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Ru/Pt$ entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V, na solução de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$. *Inset*: início do processo de eletro-oxidação do metanol sobre as estruturas.

Uma abordagem para a análise do potencial de início de processo de eletro-oxidação das pequenas moléculas orgânicas consiste na normalização do eixo relacionado à densidade de corrente, devido a determinação desse potencial não ser influenciada por efeito de área e por poder ser identificadas as diferenças mecanísticas na eletro-oxidação dos álcoois sobre as estruturas [71,13,12]. As densidades de corrente normalizadas pela densidade de corrente de pico de cada composição dos eletrodos $Pt_{pc}/Ru/Pt$ estão representadas na FIGURA 4.18. É possível observar que as multicamadas metálicas apresentam o início do processo em aproximadamente 0,7 V. Como as curvas voltamétricas normalizadas apresentaram os mesmos perfis, não se observa diferenças no mecanismo de oxidação do metanol sobre essas estruturas.

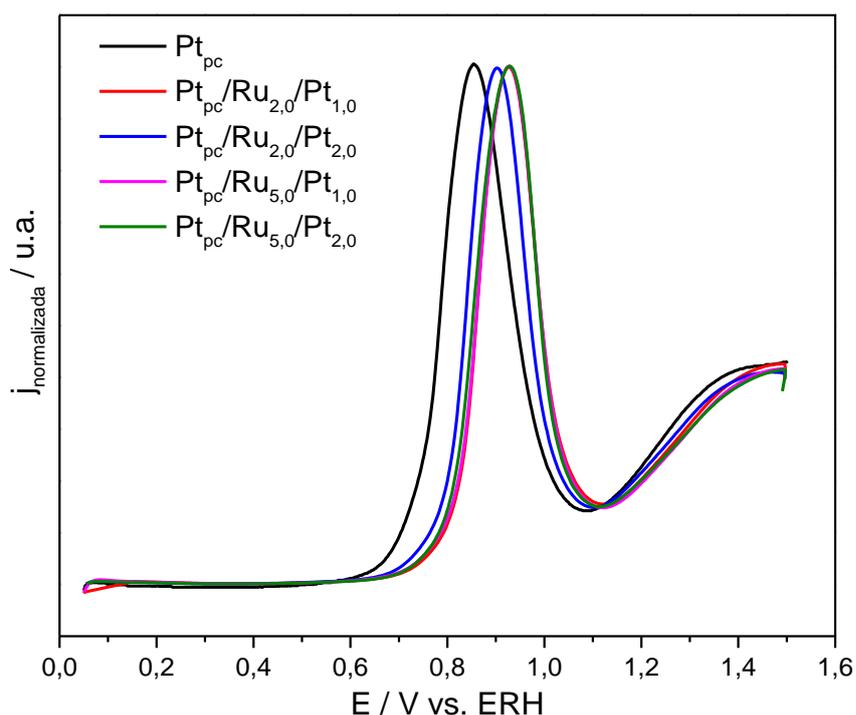


FIGURA 4.18 - Densidades de corrente normalizadas pela densidade de corrente de pico para Pt_{pc} e todas as composições de $Pt_{pc}/Ru/Pt$.

Um recurso quimiométrico que auxilia na análise dos efeitos principais e de interação consiste na técnica de planejamento fatorial. Para as multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Ru/Pt$, a representação das respostas das densidades

de corrente de pico do planejamento fatorial se encontra na FIGURA 4.19. As médias das respostas obtidas no planejamento fatorial 2^2 estão mostradas nos vértices do quadrado e o eixo horizontal representa os níveis do número de monocamadas de platina, enquanto o vertical indica os níveis do número de monocamadas de rutênio. A análise das variáveis do planejamento indicou que a melhor condição de resposta é correspondente ao nível (+) para o número de monocamadas de rutênio e de platina, ou seja, a melhor atividade eletrocatalítica na eletro-oxidação do metanol foi para a multicamada $Pt_{pc}/Ru_{2,0}/Pt_{2,0}$.

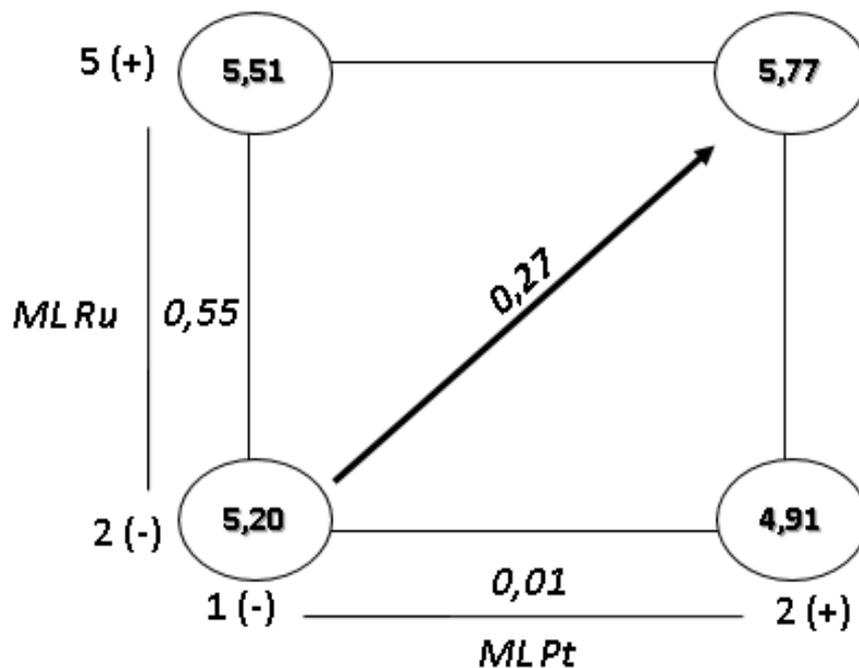


FIGURA 4.19 - Representação das respostas obtidas no planejamento fatorial 2^2 para multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Ru/Pt$.

Os valores dos efeitos principais e de interação são apresentados na TABELA 4.4. O valor positivo dos efeitos principais acarreta um acréscimo na resposta com o aumento dos níveis, uma vez que a maior resposta foi obtida nos níveis altos da camada intermediária e da camada externa ($Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{2,0}$).

TABELA 4.4 - Efeitos principais e de interação das respostas obtidas para o planejamento fatorial 2^2 para a multicamada metálica $Pt_{pc}/Ru/Pt$.

$Pt_{pc}/Ru/Pt$	
Efeitos Principais	
1 (ML Ru / 1 ou 5)	$0,55 \pm 0,02$
2 (ML Pt / 1 ou 2)	$0,01 \pm 0,02$
Interação de 2 Fatores	
1 2	$0,27 \pm 0,02$

As cronoamperometrias foram realizadas por 1200 segundos no potencial de 0,6 V, no qual se inicia o processo de eletro-oxidação do metanol sobre a Pt_{pc} . Na FIGURA 4.20, as densidades de corrente no tempo de 1200 segundos estão representadas. Observa-se que todas as composições de multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Ru/Pt$ obtiveram maiores densidades de corrente finais que a Pt_{pc} , e a estrutura com a maior densidade foi a $Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{2,0}$, que também apresentou a melhor atividade eletrocatalítica na análise das curvas voltamétricas de eletro-oxidação do metanol, indicando menor envenenamento catalítico por espécies adsorvidas à superfície do eletrodo.

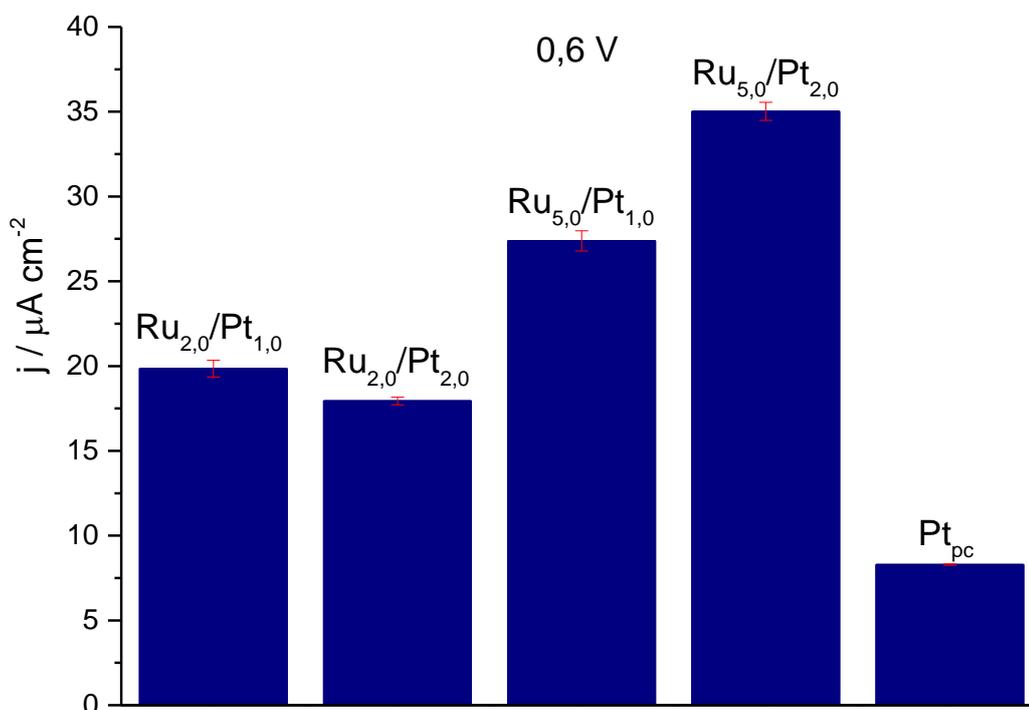


FIGURA 4.20 - Densidades de corrente finais das cronoamperometrias no potencial de 0,6 V, no tempo de 1200 s, para Pt_{pc} e todas as composições de $Pt_{pc}/Ru/Pt$.

Os resultados obtidos para a eletro-oxidação do metanol sobre as multicamadas metálicas Pt_{pc}/Ru/Pt poderiam ser explicados pelo efeito eletrônico do rutênio sobre a superfície da platina, facilitando a oxidação dos intermediários em menores potenciais, e provocando um aumento da atividade eletrocatalítica desse material na eletro-oxidação do metanol.

4.2.2.1 - Estudo espectroscópico da eletro-oxidação de metanol sobre Pt_{pc} e Pt_{pc}/Ru/Pt utilizando FTIR *in situ*

O estudo espectroscópico da eletro-oxidação de metanol foi realizado para a Pt_{pc} e para a composição de multicamada metálica Pt_{pc}/Ru/Pt, que obteve maior atividade eletrocatalítica nos estudos voltamétricos e cronoamperométricos (Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{2,0}). Os espectros para a eletro-oxidação de metanol 0,5 mol L⁻¹ em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹, em função do potencial, sobre o eletrodo Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{2,0} estão representados na FIGURA 4.21.

As bandas referentes aos principais intermediários e produtos da reação de eletro-oxidação do metanol sobre Pt_{pc} foram descritas na seção 4.2.1.1. Para o eletrodo Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{2,0}, as bandas atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico C-H do metanol (2954 e 2842 cm⁻¹), ao produto CO₂ de oxidação total do metanol (2340 cm⁻¹) e à deformação angular da água (1625 cm⁻¹) foram observadas nos espectros, assim como para o eletrodo de Pt_{pc}.

O produto de oxidação total do álcool (CO₂) começa a ser produzido no potencial de 0,5 V sobre a multicamada Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{2,0}, enquanto este processo se inicia em 0,6 V na Pt_{pc}. Nota-se que ocorre o consumo de metanol ao longo da varredura de potenciais, devido ao surgimento das bandas positivas relacionadas aos estiramentos assimétricos e simétricos C-H do metanol. Além disso, uma banda referente ao formiato (estiramento simétrico C-H) pode estar sobreposta a essas bandas. O consumo da água também é observado durante os saltos de potenciais, se sobrepondo ao estiramento simétrico C-O do ácido fórmico

(1640 cm^{-1}). Em 2270 cm^{-1} , uma banda negativa pode ser atribuída ao formaldeído e surge no potencial de $0,8\text{ V}$.

Outra característica dos espectros da eletro-oxidação de metanol sobre $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}_{5,0}/\text{Pt}_{2,0}$ (FIGURA 4.21) é que não ocorreu a formação da banda atribuída ao monóxido de carbono (CO_L) utilizando IRAS, porém não pode ser afirmado qual a rota preferencial que ocorre durante a eletro-oxidação do metanol sobre a multicamada $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}_{5,0}/\text{Pt}_{2,0}$.

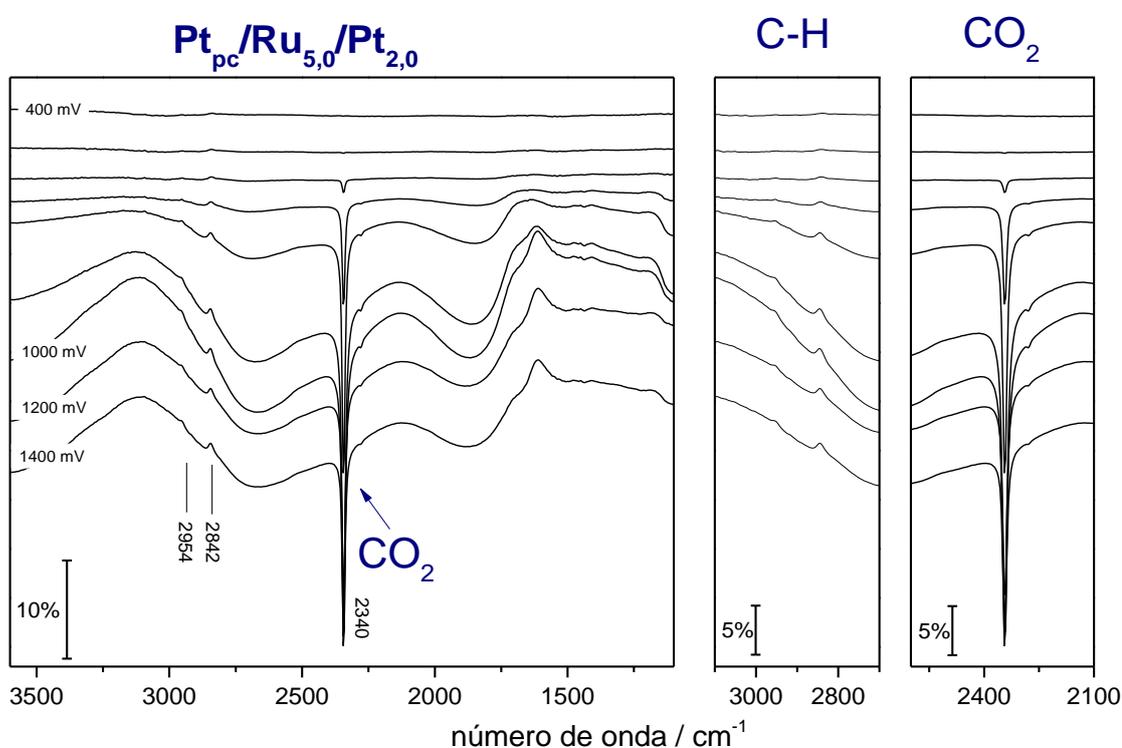


FIGURA 4.21 - Espectros de FTIR *in situ* em função do potencial para eletro-oxidação de metanol $0,5\text{ mol L}^{-1}$ em $\text{HClO}_4\ 0,1\text{ mol L}^{-1}$ sobre $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}_{5,0}/\text{Pt}_{2,0}$. $E_{\text{ads}} = 0,05\text{ V}$. Resolução: 8 cm^{-1} .

Através de cálculos teóricos, Guo *et al.* propuseram que embora a oxidação do CO seja dificultada por uma barreira de energia alta, a oxidação do CHO para CHOOH poderia ocorrer facilmente [72]. A decomposição de ácido fórmico para CO_2 e/ou CO decorreria por quatro vias possíveis, ativações iniciais de CH, OH e CO, bem como ativação simultânea de ligações CH e CO, em que a

primeira via, $\text{HCOOH} \rightarrow \text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2$, seria a mais favorável do ponto de vista cinético [72]. Dessa maneira, pode-se observar que a modificação de Pt por Ru poderia promover a tolerância ao monóxido de carbono da multicamada $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}/\text{Pt}$, acarretando um aumento da atividade eletrocatalítica dessa estrutura em relação à eletro-oxidação do metanol.

Na FIGURA 4.22, a relação entre as áreas das bandas integradas de CO_2 (2340 cm^{-1}) e estiramentos simétrico e assimétrico do metanol (2842 cm^{-1} e 2954 cm^{-1}) para Pt_{pc} e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}_{5,0}/\text{Pt}_{2,0}$ estão representados em função do potencial. Observa-se que o metanol é consumido em menores potenciais na multicamada $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}_{5,0}/\text{Pt}_{2,0}$ que no eletrodo de Pt_{pc} . Além disso, a produção de CO_2 se inicia em menores potenciais na multicamada (0,5 V) que na Pt_{pc} (0,6 V).

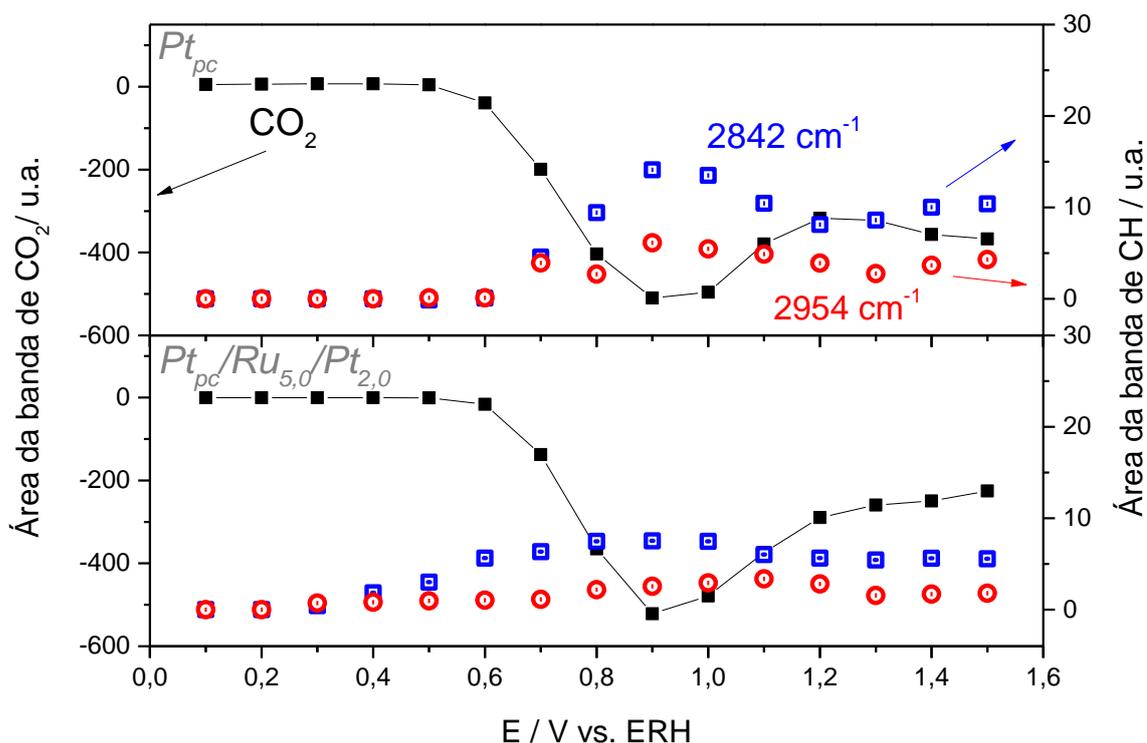


FIGURA 4.22 - Relação entre as áreas das bandas de CO_2 (2340 cm^{-1}) e metanol (2842 cm^{-1} e 2954 cm^{-1}) para Pt_{pc} e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}_{5,0}/\text{Pt}_{2,0}$.

4.2.3 - Comparação entre a eletro-oxidação de metanol sobre Pt_{pc} e multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Rh/Pt$ e $Pt_{pc}/Ru/Pt$

Na FIGURA 4.23, as densidades de corrente de pico determinadas no potencial de 0,9 V para a Pt_{pc} e para todas as composições de multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Rh/Pt$ e $Pt_{pc}/Ru/Pt$ estão representadas. É possível notar que as composições das multicamadas $Pt_{pc}/Ru/Pt$ apresentam maiores densidades de corrente de pico que as multicamadas $Pt_{pc}/Rh/Pt$. Além disso, ambas as estruturas contendo ródio ou rutênio como camada intermediária possuem maiores densidades de corrente que a Pt_{pc} .

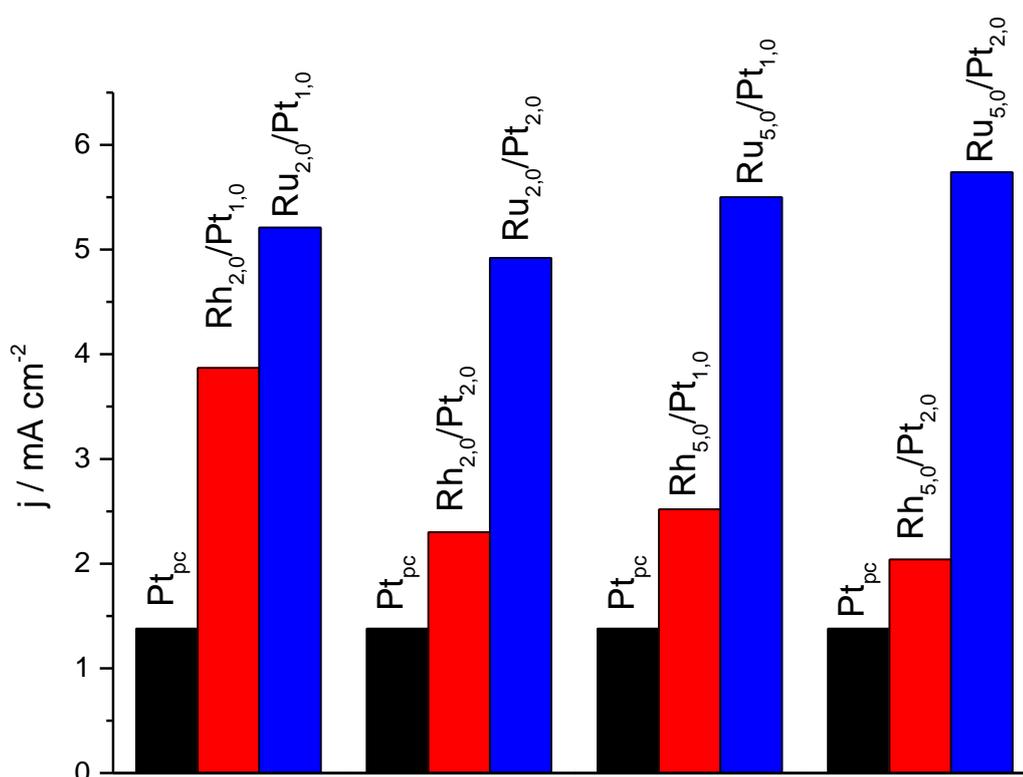


FIGURA 4.23 - Densidades de correntes de pico no potencial 0,9 V da Pt_{pc} e de todas as composições de multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Rh/Pt$ e $Pt_{pc}/Ru/Pt$.

Na FIGURA 4.24, as áreas das bandas de CO_2 para Pt_{pc} , $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ e $Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{2,0}$ estão apresentadas, notando-se que a produção de

CO₂ se inicia, aproximadamente, no mesmo potencial para todas as estruturas e que o comportamento da curva é igual a varredura linear da eletro-oxidação do metanol, sendo possível correlacionar a curva com o produto majoritário da reação de oxidação do metanol, podendo indicar que ocorreu a oxidação total do álcool.

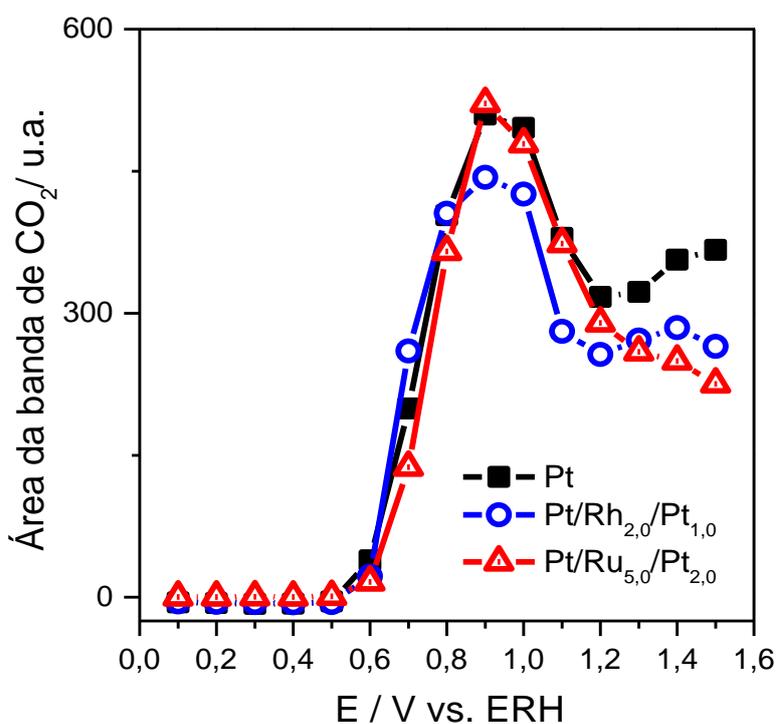


FIGURA 4.24 - Áreas das bandas de CO₂ para Pt_{pc}, Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0} e Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{2,0}.

4.3 - Eletro-oxidação de etanol sobre multicamadas metálicas Pt_{pc}/Rh/Pt e Pt_{pc}/Ru/Pt em meio ácido

A eletro-oxidação do etanol sobre as composições de multicamadas metálicas Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0} e Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{2,0}, que apresentaram a melhor atividade eletrocatalítica para a eletro-oxidação do metanol em meio ácido, foi estudada através de voltametria cíclica. As voltametrias cíclicas foram realizadas entre os potenciais de 0,05 a 1,55 V, sendo determinadas as densidades de corrente de pico nos dois picos da varredura anódica relacionados ao processo de oxidação do

etanol e o potencial de início desse processo para multicamadas metálicas sintetizadas.

Além disso, a fim de se determinar os intermediários envolvidos na reação de eletro-oxidação do etanol e se analisar o mecanismo dessa reação, a espectroscopia de infravermelho *in situ* foi empregada.

4.3.1 - Eletro-oxidação de etanol sobre multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ e $Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{2,0}$ em meio ácido

A reação de eletro-oxidação de etanol sobre Pt_{pc} é caracterizada pela presença de dois picos ao longo da varredura anódica, o primeiro encontrado no potencial de 0,9 V e o segundo pico em 1,3 V, como pode ser observado na FIGURA 4.25. O primeiro pico ocorre em uma região de potencial em que espécies OH ligam-se a superfície do eletrodo, e estas têm um importante papel na oxidação do etanol. De acordo com a literatura, um mecanismo bifuncional pode ocorrer com a formação de CO_{ads} fortemente ligado ao substrato de Pt_{pc} , que pode reagir com as espécies OH ligadas à superfície do substrato [73]. O segundo pico, na região de formação dos óxidos de platina, está relacionado com a produção de CO_2 e ácido acético [73]. Durante a varredura catódica, um pico de reativação provocado pela simultânea redução do óxido de platina e eletro-oxidação do etanol [74] é observado em aproximadamente 0,65 V (FIGURA 4.25).

A reação de eletro-oxidação do etanol sobre $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ apresenta o perfil característico dessa reação sobre Pt_{pc} , conforme pode ser visto na figura acima. Dois picos anódicos foram observados na varredura anódica de 0,05 a 1,55 V, conforme já citado, e, durante a varredura em direção a potenciais negativos, um pico relacionado com re-oxidação de etanol adsorvido foi notado.

A densidade de corrente de pico no potencial de 0,9 V teve um aumento de 32% na estrutura $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ quando comparada à Pt_{pc} . Isso indica que essa multicamada apresentou maior atividade eletrocatalítica que o substrato. Na FIGURA 4.25, pode ser observado também que o início para o processo de

oxidação do etanol sobre a multicamada foi deslocado para potenciais mais negativos em relação à Pt_{pc} .

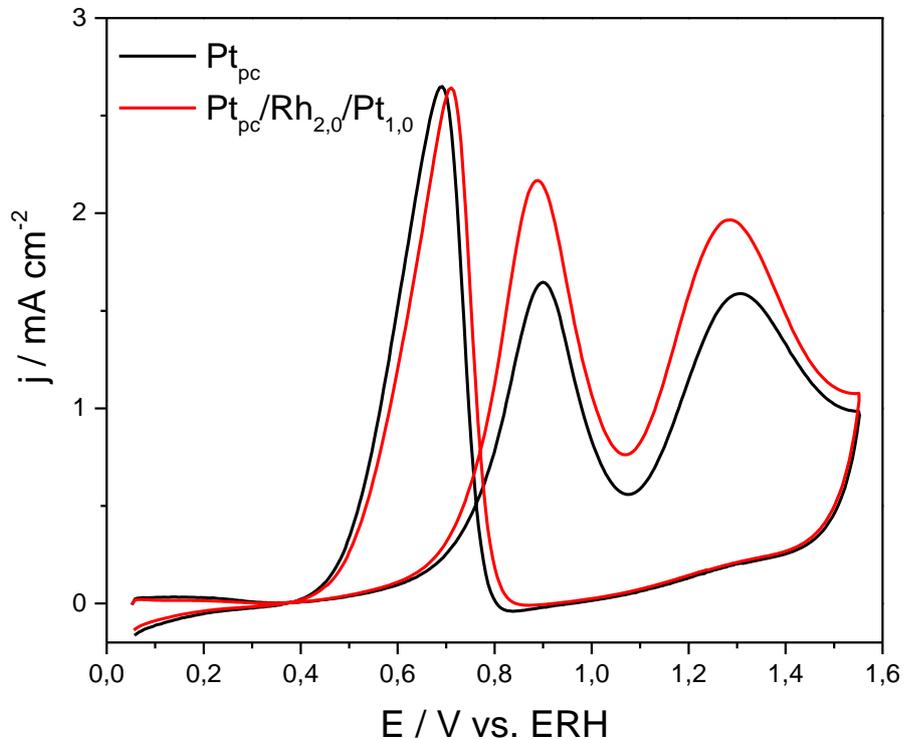


FIGURA 4.25 - Voltametrias cíclicas da eletro-oxidação do etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$.

Na FIGURA 4.26, estão representadas as curvas voltamétricas para a eletro-oxidação do etanol sobre Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{2,0}$. O perfil voltamétrico para a eletro-oxidação do etanol sobre a multicamada $Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{2,0}$ mostrou picos iguais aos do perfil da Pt_{pc} . Observa-se que $Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{2,0}$ apresentou um aumento de 67% na densidade de corrente de pico no potencial de 0,9 V durante a varredura anódica e, dessa maneira, obteve maior atividade catalítica que Pt_{pc} em relação à oxidação do etanol. Na FIGURA 4.26, é possível notar um deslocamento para potenciais mais negativos do início do processo de oxidação do etanol sobre a multicamada.

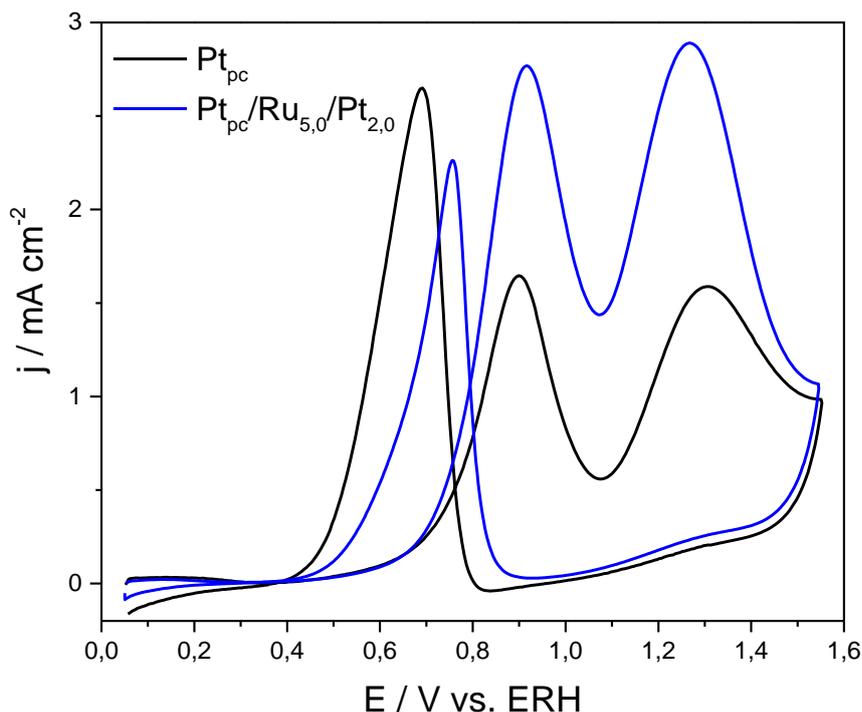


FIGURA 4.26 - Voltametrias cíclicas da eletro-oxidação do etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre Pt_{pc} e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}_{5,0}/\text{Pt}_{2,0}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$.

4.3.1.1 - Estudo espectroscópico da eletro-oxidação de etanol sobre Pt_{pc} , $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{2,0}/\text{Pt}_{1,0}$ e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}_{5,0}/\text{Pt}_{2,0}$ utilizando FTIR *in situ* em meio ácido

Conforme descrito acima, para o estudo dos intermediários e produtos da eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, bem como para a elucidação dos mecanismos dessas reações, a técnica de FTIR *in situ* se mostra extremamente útil. Os experimentos espectroscópicos da eletro-oxidação do etanol foram realizados para Pt_{pc} e para os eletrodos multicamadas metálicas $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{2,0}/\text{Pt}_{1,0}$ e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}_{5,0}/\text{Pt}_{2,0}$. Para a coleta dos espectros nesses experimentos, foram utilizados saltos de potencial de $0,1 \text{ V}$ entre os potenciais de $0,1$ a $1,5 \text{ V}$ (vs. ERH). Os resultados obtidos para ambos eletrodos multicamadas foram comparados aos do substrato Pt_{pc} .

No mecanismo de eletro-oxidação de etanol sobre Pt_{pc} em meio ácido, os principais produtos da reação são ácido acético, acetaldeído e CO_2 , que

são observados nos espectros de FTIR conforme o potencial aplicado. Este mecanismo é composto por reações paralelas, existindo duas rotas principais para a eletro-oxidação deste álcool. Na primeira rota, as espécies CO_{ads} e $\text{CH}_{\text{x,ads}}$ são produzidas pela quebra da ligação C-C do etanol, sendo oxidadas a CO_2 , enquanto na segunda rota não ocorre a quebra da ligação C-C do etanol, que é convertido a acetaldeído e, posteriormente, a ácido acético [75,76,44].

O primeiro produto de reação proveniente da adsorção dissociativa do etanol na superfície da platina é acetaldeído, que requer a transferência de dois elétrons por molécula de etanol [75,76,44]. O acetaldeído precisa ser readsorvido para completar sua oxidação, seja em ácido acético ou CO_2 , com produção de metano em baixos potenciais [75,76,44]. Para completar a reação de oxidação que produz ambas as espécies, é necessário um átomo de oxigênio, que deve ser proveniente de moléculas de água ativadas (adsorvidas) na superfície da platina [75,76,44].

Na TABELA 4.5, as bandas dos intermediários e produtos da reação de eletro-oxidação do etanol que serão analisadas para as estruturas sintetizadas estão descritas. Através desta tabela, se pode identificar os intermediários e produtos obtidos da reação de eletro-oxidação do etanol sobre Pt_{pc} nos espectros de FTIR *in situ*.

TABELA 4.5 - Bandas relacionadas aos intermediários e produtos da reação de eletro-oxidação do etanol [77,78].

ν / cm^{-1}	Espécies
3570	H_2O (estiramento simétrico O-H)
2980	CH_3 (desidrogenação do etanol)
2900	CH_2 (desidrogenação do etanol)
2340	CO_2 (estiramento assimétrico)
2050	CO_L (estiramento C-O)
1710	C=O (estiramento do grupo carbonila)
1395	Ácido acético (monômero O-H)
1357	Acetaldeído (dobramento simétrico grupo CH_3)
1280	Ácido acético (grupo $-\text{COOH}$)

Os espectros de FTIR *in situ* em função do potencial para a eletro-oxidação de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre Pt_{pc} estão representados na FIGURA 4.27. Conforme já citado nas seções anteriores, as bandas negativas se relacionam às espécies produzidas no potencial estudado, enquanto as positivas se referem às espécies que estão sendo consumidas em um determinado potencial.

As bandas em 2980 e 2900 cm^{-1} são correspondentes, respectivamente, às espécies CH_3 e CH_2 que são produzidas devido à desidrogenação do etanol, mostrando que a molécula de etanol é consumida ao longo da varredura de potenciais. A banda em 2340 cm^{-1} é atribuída ao CO_2 formado pela oxidação total das espécies de etanol adsorvidas e a banda em 2050 cm^{-1} corresponde à formação de CO_L (linear) [78].

Já as bandas em 1395 e 1280 cm^{-1} indicam a formação de ácido acético. Observa-se que a banda em 1710 cm^{-1} relacionada ao grupo carbonila começa a se formar em aproximadamente $0,7 \text{ V}$ na Pt_{pc} , indicando que esta pode estar relacionada com a formação de acetaldeído em $0,7 \text{ V}$, que é caracterizado pela banda em 1357 cm^{-1} . A banda referente ao acetaldeído, em 1357 cm^{-1} no espectro, inicia sua produção no potencial de aproximadamente $0,6 \text{ V}$.

As bandas relacionadas ao ácido acético, em 1395 e 1280 cm^{-1} , começam a ser formadas apenas no potencial de $0,6 \text{ V}$, como pode ser observado na Figura 4.27, e estes resultados estão de acordo com o fato do ácido acético provir a partir da oxidação de acetaldeído. A banda em 1395 cm^{-1} referente a deformação O-H na formação do monômero de ácido acético está muito próxima a banda fraca de acetaldeído em 1403 cm^{-1} relacionada a adsorção de íons acetato devido ao seu estiramento simétrico C-O, podendo ocorrer uma sobreposição dessas bandas (*overtone*).

Além disso, nota-se que a banda relacionada ao CO_2 aumenta juntamente com o aumento de potencial e se forma a partir de $0,6 \text{ V}$, não

ocorrendo o aparecimento da banda de CO_L , considerado veneno catalítico da reação.

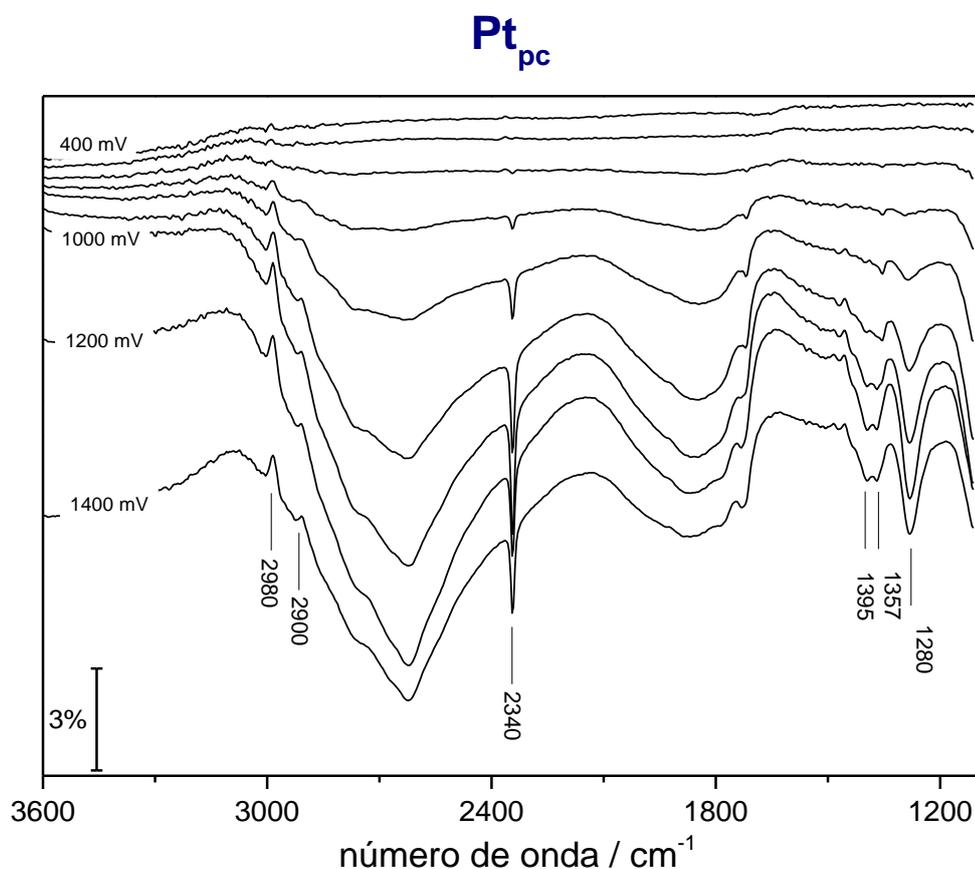


FIGURA 4.27 - Espectros de FTIR *in situ* em função do potencial para eletro-oxidação de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre Pt_{pc} . $E_{\text{ads}} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: 8 cm^{-1} .

Os espectros de FTIR *in situ* em função do potencial para a eletro-oxidação de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{2,0}/\text{Pt}_{1,0}$ se encontram na FIGURA 4.28. Nos espectros obtidos para a multicamada $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{2,0}/\text{Pt}_{1,0}$ foram observadas as mesmas bandas encontradas na Pt_{pc} . Nota-se que ocorre o consumo das bandas relacionadas às espécies CH_3 e CH_2 provenientes da desidrogenação do etanol, em 2980 e 2900 cm^{-1} , com o aumento do potencial.

O início da formação da banda em 1710 cm^{-1} , correspondente ao grupo carbonila, ocorre em $0,5 \text{ V}$. A banda referente ao acetaldeído (1357 cm^{-1}) se forma em $0,6 \text{ V}$ e as bandas relacionadas ao ácido acético (1395 e 1280 cm^{-1})

começam em 0,7 V, indicando também que o ácido acético é produto da oxidação do acetaldeído. Além disso, nota-se que esses intermediários são produzidos em menores potenciais que a Pt_{pc} . A produção do produto de oxidação total do etanol inicia sua formação em 0,6 V, assim como na Pt_{pc} , não havendo formação do CO_L .

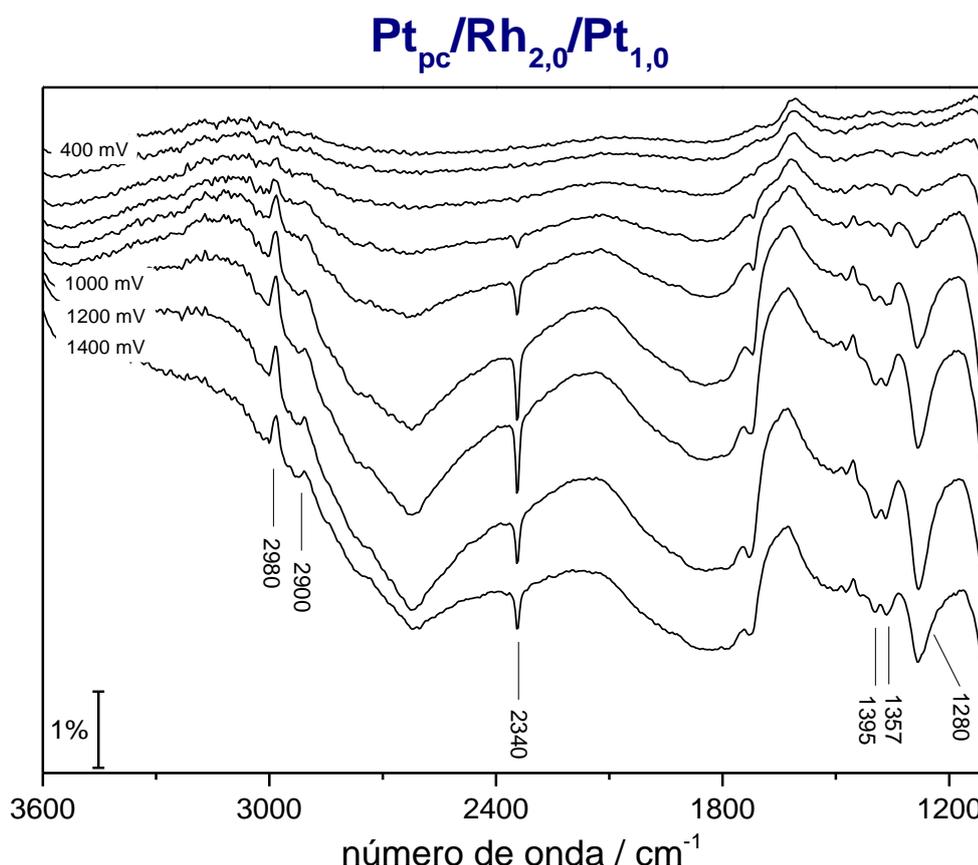


FIGURA 4.28 - Espectros de FTIR *in situ* em função do potencial para eletro-oxidação de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$. $E_{ads} = 0,05 \text{ V}$. Resolução: 8 cm^{-1} .

Para a eletro-oxidação de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre $Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{2,0}$, os espectros de FTIR *in situ* obtidos em função do potencial estão na FIGURA 4.29. As bandas dos intermediários e produtos de reação nos espectros da multicamada $Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{2,0}$ são iguais às encontradas na Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$. O consumo do etanol identificado pelo consumo das bandas relacionadas às espécies CH_3 e CH_2 provenientes da sua desidrogenação, em 2980 e 2900 cm^{-1} , ao longo da varredura de potenciais é notado nesta estrutura.

O início da formação da banda em 1710 cm^{-1} , correspondente ao grupo carbonila, também ocorre em $0,5\text{ V}$. A banda referente ao acetaldeído (1357 cm^{-1}) se forma em $0,6\text{ V}$ e as bandas relacionadas ao ácido acético (1395 e 1280 cm^{-1}) começam em $0,7\text{ V}$, indicando que o ácido acético também provém da oxidação do acetaldeído, assim como na Pt_{pc} . Além disso, como para a estrutura $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}_{2,0}/\text{Pt}_{1,0}$, os intermediários são produzidos em menores potenciais que na Pt_{pc} . A produção do CO_2 se inicia em $0,6\text{ V}$, assim como na Pt_{pc} , não ocorrendo a formação do CO_L .

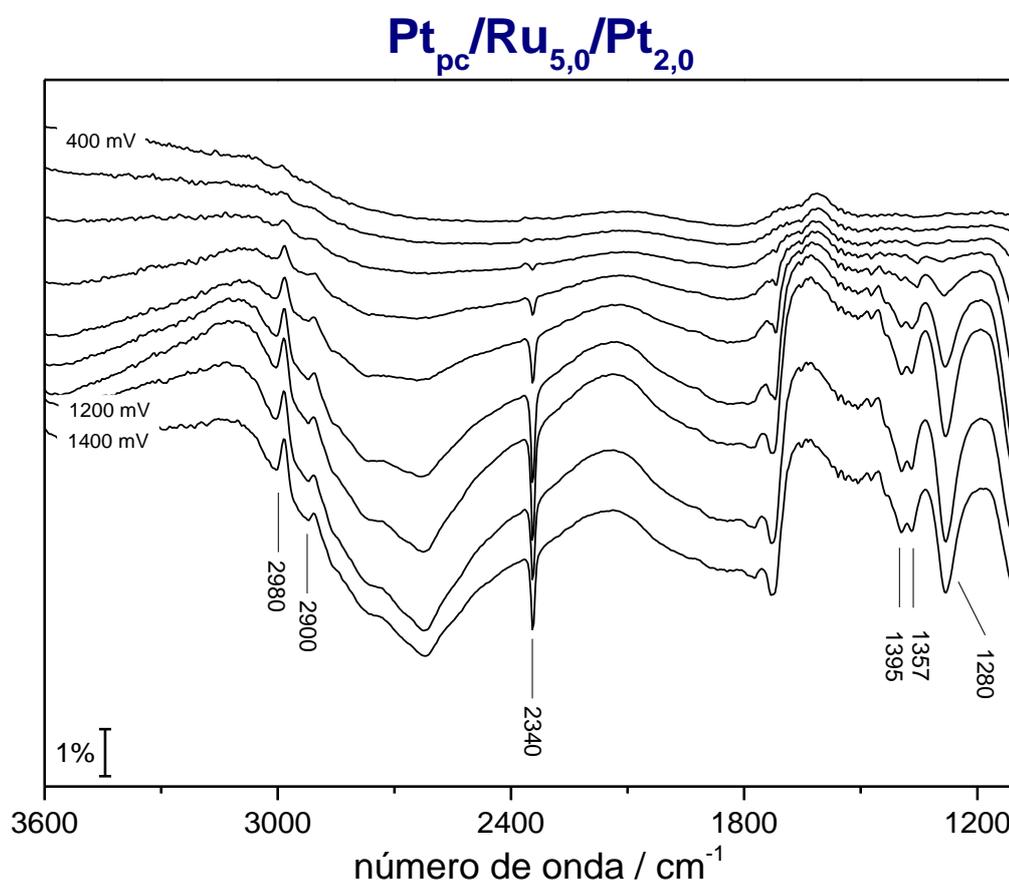


FIGURA 4.29 - Espectros de FTIR *in situ* em função do potencial para eletro-oxidação de etanol $0,5\text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ sobre $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Ru}_{5,0}/\text{Pt}_{2,0}$. $E_{\text{ads}} = 0,05\text{ V}$.

Resolução: 8 cm^{-1} .

Na FIGURA 4.30 está representado um esquema do mecanismo de reação para a eletro-oxidação do etanol, podendo ser identificado os principais intermediários e produtos de reação observados na Pt_{pc} e estruturas sintetizadas.

Este mecanismo é composto por reações paralelas, existindo duas rotas principais para a eletro-oxidação deste álcool. Durante a rota C₁ ocorre a quebra da ligação C-C do etanol, sendo as espécies CO_{ads} e CH_{x,ads} produzidas e oxidadas a CO₂. Na segunda rota C₂ não ocorre a quebra da ligação C-C do etanol, que é convertido a acetaldeído e, posteriormente, a ácido acético. Os principais produtos indicados foram etanol, acetaldeído, ácido acético e CO₂, que foram notados nos espectros obtidos.

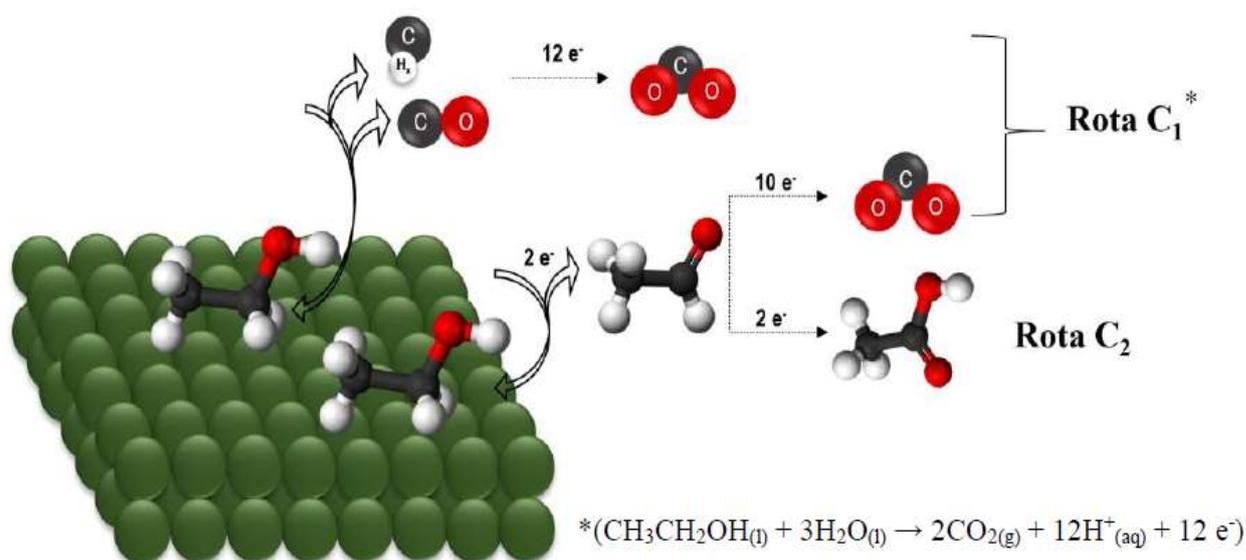


FIGURA 4.30 – Esquema para o mecanismo de eletro-oxidação do etanol sobre platina em meio ácido ^[79].

PARTE 2 - Eletro-oxidação de metanol sobre multicamadas metálicas Pt_{pc}/Rh/Pt em meio alcalino

4.4 - Preparação das multicamadas metálicas Pt_{pc}/Rh/Pt em meio alcalino

Para a preparação das estruturas multicamadas metálicas Pt_{pc}/Rh/Pt em meio alcalino, o perfil voltamétrico da superfície da Pt_{pc} foi determinado. Após o processo de limpeza eletroquímica do eletrodo, o perfil foi obtido em eletrólito suporte de NaOH entre os potenciais de 0,05 e 1,5 V por meio de voltametria

cíclica. O perfil observado está representado na FIGURA 4.31 e é semelhante ao descrito na literatura [80].

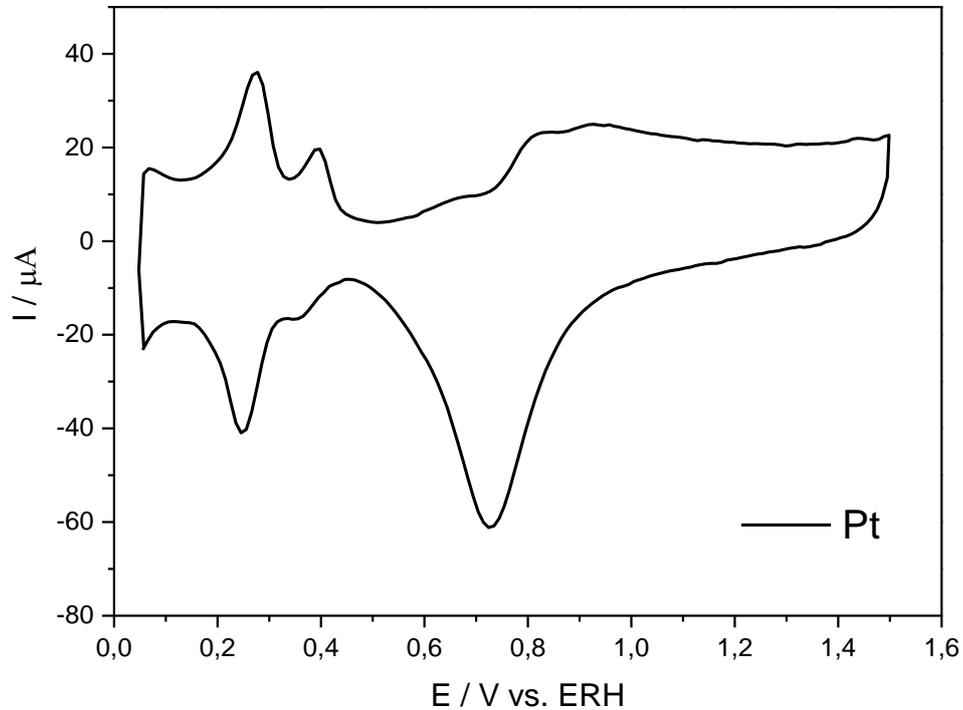


FIGURA 4.31 – Voltametria cíclica da Pt_{pc} entre os potenciais de 0,05 e 1,5 V em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$.

Os processos que ocorrem na superfície da Pt_{pc} em meio alcalino, durante a varredura anódica, consistem na dessorção de hidrogênio e formação dos óxidos de platina. Entre os potenciais de 0,05 a 0,4 V, ocorre a dessorção de hidrogênio representada pela reação abaixo [81, 82]:



Uma corrente flui para carregar a dupla camada elétrica entre os potenciais de 0,4 a 0,55 V. Após o potencial 0,55 V, se inicia a quimissorção do óxido e, acima do potencial 0,8 V, ocorre a formação do óxido de platina através das reações [81,82]:



Em potenciais acima de 1,6 V, ocorre um aumento na corrente anódica, proveniente do desprendimento de oxigênio sobre o eletrodo, a partir da oxidação da H₂O.

Durante a varredura catódica, os óxidos de platina produzidos são reduzidos, seguido por uma pequena região de dupla camada, e, entre os potenciais de 0,4 a 0,05 V, ocorre a adsorção de hidrogênio, representado pela reação abaixo ^[81]:



O cálculo da área eletroativa do eletrodo de Pt_{pc} foi realizado através da carga de desorção de hidrogênio, assim como para o meio ácido, e esse valor foi empregado para a normalização da corrente nos experimentos de eletro-oxidação de metanol. A carga determinada na região da varredura anódica do voltamograma entre os potenciais de 0,05 e 0,4 V foi dividida por 210 μC cm⁻², valor correspondente a uma monocamada de hidrogênio adsorvido ^[54], para a obtenção da área eletroativa. Os valores da área eletroativa para os eletrodos em meio alcalino foram iguais aos obtidos para os eletrodos em meio ácido.

Após a obtenção do perfil voltamétrico da Pt_{pc}, o estudo da eletrodeposição de Rh foi realizado através de cronoamperometria, mantendo-se o potencial constante em 0,05 V por determinados tempos, para se obter 2,0 ou 5,0 monocamadas de ródio. O cálculo do número de monocamadas foi realizado da mesma maneira que para o meio ácido, utilizando-se a carga do cronoamperograma obtido e a área eletroativa do eletrodo, conforme descrito na seção 3.5.2.

A caracterização do depósito da camada de ródio foi realizada por voltametria cíclica na solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, sendo o perfil obtido representado na FIGURA 4.32. No eletrodeposição de ródio (Pt_{pc}/Rh), entre os potenciais de 0,05 e 0,4 V durante a varredura anódica, observa-se a dessorção do hidrogênio adsorvido, seguida pela eletro-adsorção de OH e outras espécies hidroxiladas de ródio [83]. Ao longo da varredura negativa de potenciais, essas espécies são reduzidas em potencial mais negativo que o observado para a redução do óxido de platina.

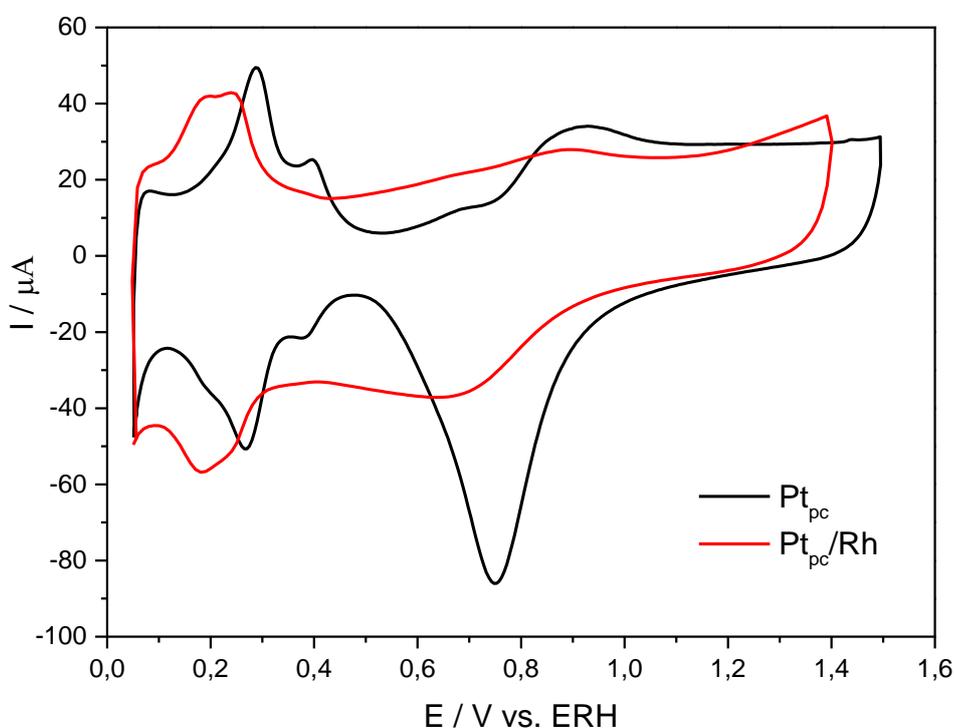


FIGURA 4.32 - Voltametrias cíclicas da Pt_{pc} e Pt_{pc}/Rh entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$.

Após a obtenção do perfil voltamétrico da camada intermediária de ródio em meio alcalino, foi realizada a eletrodeposição da platina através de cronoamperometria, utilizando-se o potencial de 0,05 V por 20 ou 40 segundos para a obtenção de 1,0 ou 2,0 monocamadas de platina, respectivamente. O perfil voltamétrico do depósito de platina foi obtido após limpeza eletroquímica do

depósito no eletrólito suporte NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ entre os potenciais de 0,05 e 1,5 V.

Os voltamogramas dos perfis da Pt_{pc} , $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}$ e da estrutura $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$, em meio alcalino, estão mostrados na FIGURA 4.33. Verifica-se que os processos que ocorrem nos depósitos de platina das multicamadas são iguais aos da Pt_{pc} , sendo notada a sobreposição do perfil voltamétrico da multicamada metálica $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$ e da Pt_{pc} . A sobreposição das áreas eletroativas, observadas entre os potenciais de 0,05 a 0,4 V, da estrutura sintetizada e Pt_{pc} indica que o depósito de platina recobriu a camada intermediária de ródio.

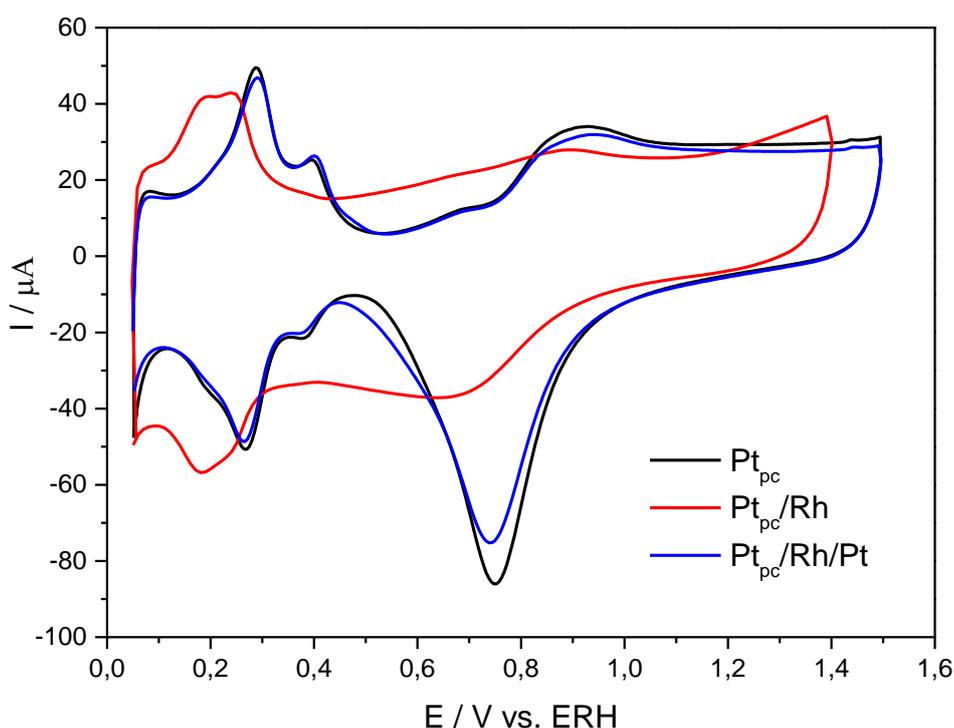


FIGURA 4.33 - Voltametrias cíclicas da Pt_{pc} , $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}$ e $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$ entre os potenciais de 0,05 e 1,55 V em solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$.

Na análise do comportamento das multicamadas metálicas $\text{Pt}_{\text{pc}}/\text{Rh}/\text{Pt}$ na eletro-oxidação de metanol em meio alcalino foram utilizadas as mesmas variáveis do planejamento fatorial realizado para o estudo em meio ácido. Dessa

maneira, o efeito da espessura da camada intermediária de ródio e da camada externa de platina foi avaliado sobre as densidades de corrente de pico da eletro-oxidação do metanol sobre as estruturas sintetizadas. O número de monocamadas de ródio foi mantido em 2,0 ou 5,0 e o de platina em 1,0 ou 2,0 monocamadas, conforme descrito na TABELA 4.1. A atividade eletrocatalítica dos eletrodos Pt_{pc}/Rh/Pt frente à eletro-oxidação de metanol em meio alcalino foi estudada utilizando as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria.

4.5 - Eletro-oxidação de metanol sobre multicamadas metálicas Pt_{pc}/Rh/Pt em meio alcalino

As voltametrias cíclicas foram realizadas entre os potenciais de 0,05 a 1,4 V (*vs.* ERH), sendo obtidas as densidades de corrente de pico e o potencial de início da eletro-oxidação do metanol para as multicamadas metálicas Pt_{pc}/Rh/Pt em meio alcalino. A cronoamperometria foi realizada no potencial de 0,6 V por 1800 segundos, para se determinar a eletrólise a potencial constante nas diferentes estruturas sintetizadas.

O perfil voltamétrico da eletro-oxidação do metanol sobre Pt_{pc}, em meio alcalino, é caracterizado pela presença de dois picos. O pico presente durante a varredura anódica está relacionado à oxidação do álcool, enquanto o pico da varredura catódica está associado à remoção das espécies carbonáceas residuais produzidas durante a varredura anódica [84,43]. A varredura anódica das voltametrias de eletro-oxidação do metanol 0,5 mol L⁻¹ em NaOH 0,1 mol L⁻¹ sobre as estruturas Pt_{pc}/Rh/Pt estão mostradas na FIGURA 4.34.

Na varredura anódica, a voltametria cíclica da oxidação do metanol sobre Pt_{pc} apresenta um pico no potencial de 0,9 V. Observa-se que, nas composições das multicamadas metálicas, ocorreu uma variação na densidade de corrente de pico em potenciais próximo a 0,9 V, correspondendo à variação real da atividade desses eletrodos, devido aos valores de corrente estarem

normalizados por suas áreas eletroativas. Todas as composições de $Pt_{pc}/Rh/Pt$ apresentaram maiores densidades de corrente de pico comparadas à Pt_{pc} .

A estrutura que apresentou maior densidade de corrente de pico foi a composta por 2,0 monocamadas de ródio e 1,0 monocamada de platina ($Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$), tendo um incremento de 70% na densidade de corrente de pico comparada à Pt_{pc} e, dessa maneira, maior atividade eletrocatalítica em relação à oxidação de metanol. As estruturas $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{1,0}$, $Pt_{pc}/Rh_{5,0}/Pt_{2,0}$ e $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{2,0}$ obtiveram aumentos de 49%, 43% e 25%, respectivamente, nas densidades de corrente de pico. No *inset* da FIGURA 4.34, está representado o início do processo de oxidação do metanol sobre as multicamadas metálicas, sendo notado que o potencial de início da oxidação do álcool sobre as multicamadas está próximo ao da Pt_{pc} .

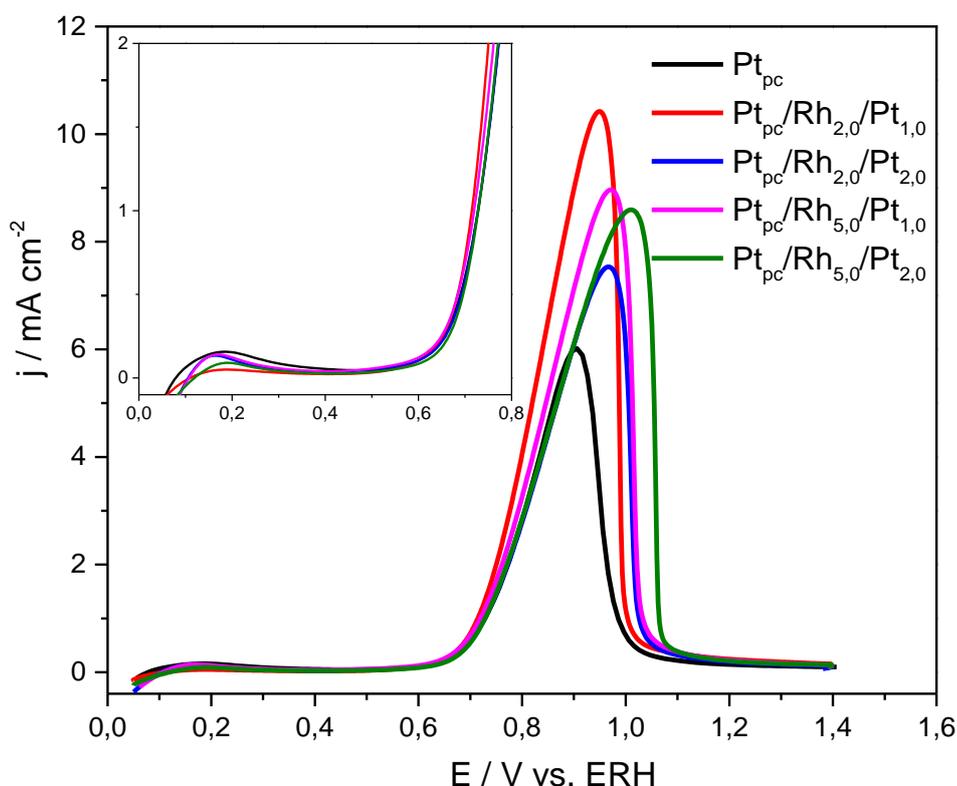


FIGURA 4.34 - Voltametrias cíclicas da eletro-oxidação do metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Rh/Pt$. *Inset*: Início do processo de eletro-oxidação de metanol sobre Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Rh/Pt$. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

As densidades de corrente normalizadas pela densidade de corrente de pico da eletro-oxidação do metanol, em meio alcalino, de cada composição dos eletrodos $Pt_{pc}/Rh/Pt$ estão representadas na FIGURA 4.35. Essa abordagem é empregada para se determinar o potencial de início do processo de oxidação de álcoois, uma vez que não é influenciada por efeito de área, conforme descrito anteriormente. Na FIGURA 4.35, é possível observar que o potencial de início da eletro-oxidação do metanol sobre as multicamadas metálicas ocorre em aproximadamente 0,6 V, do mesmo modo que no eletrodo de Pt_{pc} .

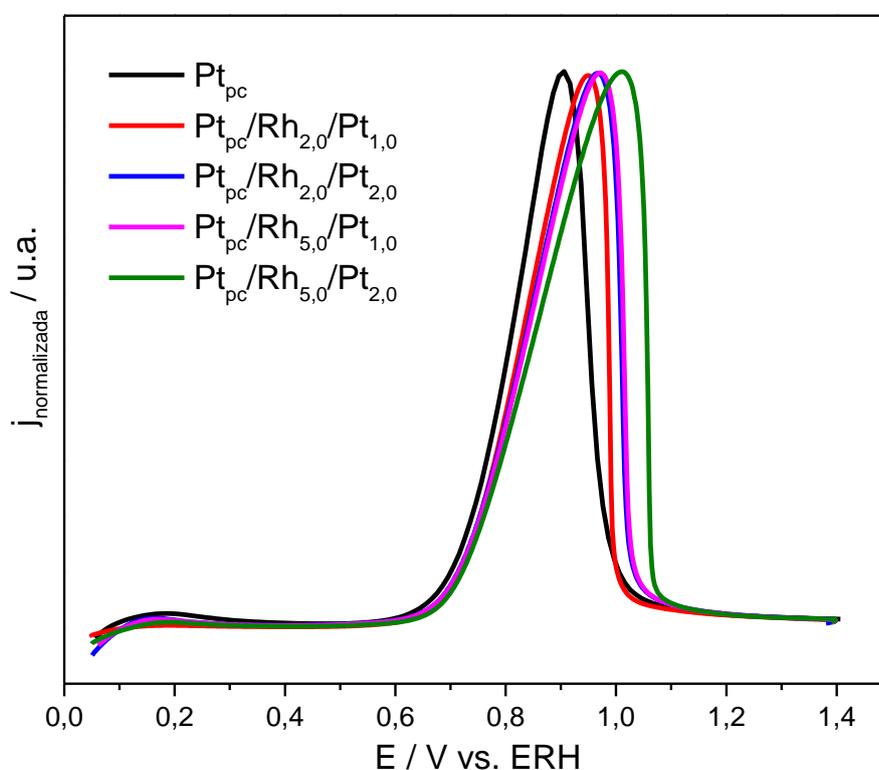


FIGURA 4.35 – Densidade de corrente normalizadas das voltametrias cíclicas da eletro-oxidação do metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Rh/Pt$. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{ C}$.

As respostas das densidades de corrente de pico obtidas no planejamento fatorial estão representadas na FIGURA 4.36. Nos vértices do quadrado, se encontram as médias das respostas obtidas. Através da análise da

FIGURA 4.36, é possível notar que a melhor condição de resposta é correspondente ao nível (-) para o número de monocamadas de ródio e de platina. Dessa maneira, a multicamada $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ apresentou melhor atividade eletrocatalítica na eletro-oxidação do metanol em meio alcalino dentre as estruturas estudadas.

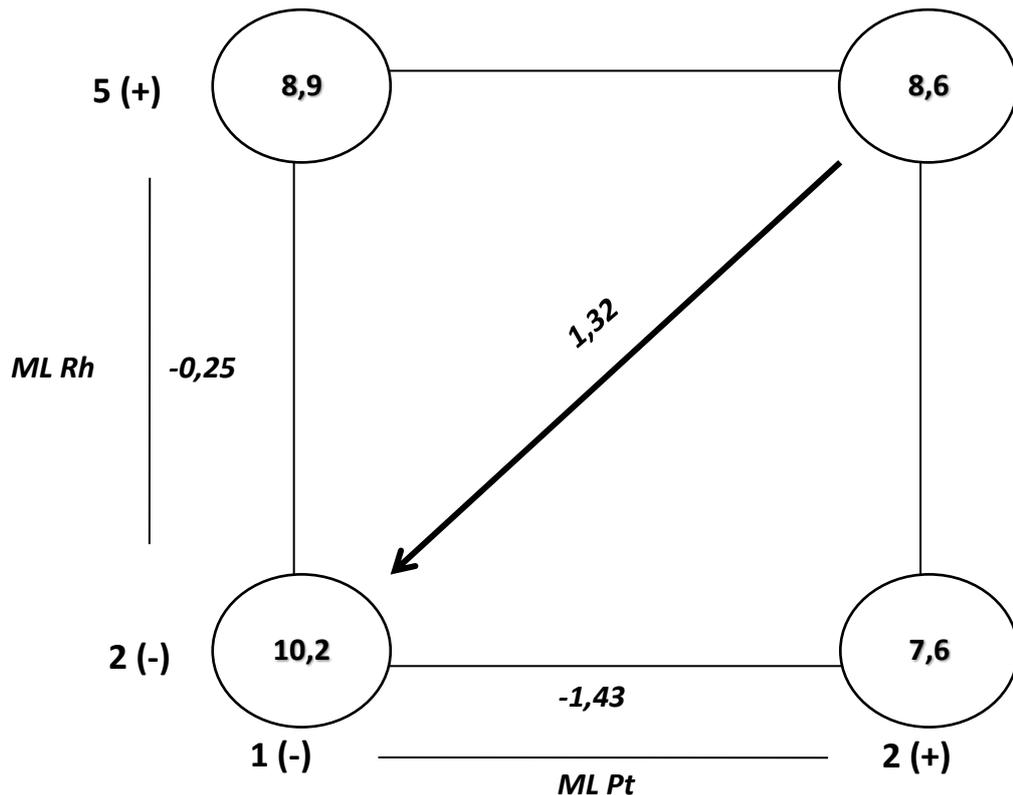


FIGURA 4.36 - Representação das respostas obtidas no planejamento fatorial 2^2 para multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Ru/Pt$.

Na TABELA 4.6, os valores dos efeitos principais e de interação estão representados. O valor negativo dos efeitos principais provoca uma diminuição na resposta com o aumento dos níveis das variáveis, devido a maior resposta ter sido obtida nos níveis baixos tanto da camada intermediária de ródio como da camada externa de platina ($Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$).

TABELA 4.6 - Efeitos principais e de interação das respostas obtidas para o planejamento fatorial 2^2 para a multicamada metálica $Pt_{pc}/Rh/Pt$ na eletro-oxidação do metanol em meio alcalino.

$Pt_{pc}/Rh/Pt$	
Efeitos Principais	
1 (ML Ru / 1 ou 5)	$-0,25 \pm 0,04$
2 (ML Pt / 1 ou 2)	$-1,43 \pm 0,04$
Interação de 2 Fatores	
1 2	$1,32 \pm 0,04$

A FIGURA 4.37 apresenta os cronoamperogramas para a eletro-oxidação do metanol sobre Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$, que obteve a maior atividade electrocatalítica nas medidas voltamétricas, no potencial de 0,6 V por 1800 segundos. As cronoamperometrias para a eletro-oxidação do metanol sobre a Pt_{pc} e a estrutura $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ foram realizadas para se analisar o efeito dos intermediários de reação, que se adsorvem fortemente à superfície do eletrodo durante a oxidação do álcool.

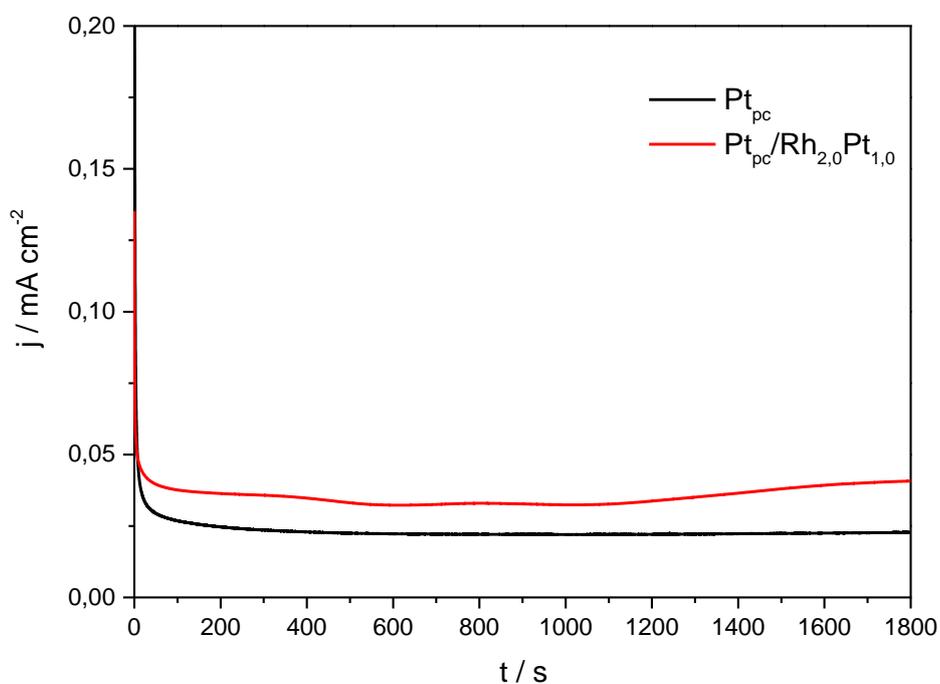


FIGURA 4.37 - Cronoamperometrias de eletro-oxidação do metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por 1800 s nos eletrodos Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$. $E = 0,6 \text{ V}$.

Um decréscimo da densidade de corrente foi observado para a Pt_{pc} durante os 200 segundos iniciais e, posteriormente, a densidade se manteve constante, como descrito na literatura [85,86,80]. No caso da multicamada $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$, ocorre um decréscimo da densidade de corrente até 80 segundos e um pequeno aumento da densidade a partir de 1200 segundos. A densidade de corrente final da estrutura $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ foi superior à da Pt_{pc} , como pode ser observado na FIGURA 4.37.

Os valores das densidades de corrente finais para a eletro-oxidação do metanol sobre Pt_{pc} e $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ estão na TABELA 4.7. Observa-se que o valor de densidade de corrente final para a multicamada $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ foi 1,8 vezes maior que o valor para a Pt_{pc} , indicando maior atividade eletrocatalítica dessa estrutura frente a oxidação do metanol em comparação à Pt_{pc} , assim como nas medidas voltamétricas, e talvez isso seja um indício de uma menor taxa de adsorção de espécies que se adsorvem à superfície e provocam o envenenamento catalítico.

TABELA 4.7 - Valores das densidades de correntes no tempo de 1800 segundos.

Multicamadas	Densidade de corrente / $\mu A\ cm^{-2}$
$Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$	40,3
Pt_{pc}	22,5

Dessa maneira, para as multicamadas $Pt_{pc}/Rh/Pt$ em meio alcalino, nota-se que o efeito eletrônico pode ter influenciado no aumento da atividade eletrocatalítica das estruturas sintetizadas.

CAPÍTULO 5

5 - Conclusões

Observa-se que os depósitos das multicamadas alteraram as propriedades eletrocatalíticas da Pt_{pc} , provocando uma variação na densidade de corrente de pico para os eletrodos preparados contendo ródio ou rutênio como camada intermediária ($Pt_{pc}/Rh/Pt$ e $Pt_{pc}/Ru/Pt$). As estruturas foram sintetizadas através de cronoamperometria e suas atividades eletrocatalíticas foram estudadas, através de voltametria cíclica e cronoamperometria, em relação a eletro-oxidação de metanol e etanol em meio ácido.

Além disso, foram identificados os intermediários e produtos para as reações de oxidação de metanol e etanol em meio ácido sobre Pt_{pc} e sobre as multicamadas metálicas $Pt_{pc}/Rh/Pt$ e $Pt_{pc}/Ru/Pt$.

As composições de $Pt_{pc}/Rh/Pt$ e $Pt_{pc}/Ru/Pt$ avaliadas para a eletro-oxidação do metanol, em meio ácido, apresentaram maior densidade de corrente que a Pt_{pc} , destacando-se $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$, na qual o aumento na densidade de corrente de pico foi de 283% comparada a Pt_{pc} , e $Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{2,0}$, na qual o aumento na densidade de corrente de pico foi de 422% comparada a Pt_{pc} . Por FTIR *in situ*, as bandas em $\sim 2340\text{ cm}^{-1}$, que se refere ao CO_2 , produto de oxidação total do álcool, e duas bandas referentes a C-H (2842 cm^{-1} e 2954 cm^{-1}) foram acompanhadas, integrando-se as áreas dos espectros em cada potencial. Observou-se que nas MM o consumo das bandas de C-H ocorreu em menores potenciais quando comparada a Pt_{pc} .

As multicamadas $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ e $Pt_{pc}/Ru_{5,0}/Pt_{2,0}$ foram avaliadas em relação a oxidação do etanol em meio ácido apresentando 32% e 67% de aumento na densidade de corrente de pico comparadas à Pt_{pc} , respectivamente. As bandas referentes aos produtos de oxidação foram analisadas, sendo observada a formação da banda em $\sim 2340\text{ cm}^{-1}$, que se refere ao CO_2 , produto de oxidação total do álcool. Em meio alcalino, a composição $Pt_{pc}/Rh_{2,0}/Pt_{1,0}$ apresentou 70% de aumento na densidade de corrente em relação à Pt_{pc} .

CAPÍTULO 6

6 - Referências Bibliográficas

1. SHAKUN, J. D.; CLARK, P. U.; HE, F.; MARCOTA, S. A.; MIX, A. C.; LIU Z.; OTTO-BLIESNER B.; SCHMITTNER A. & BARD, E. "Global war ming preceded by increasing carbon dioxide concentrations during the last deglaciation". *Nature*, **484** : 49, 2012.
2. KARL, T. R. & Trenberth, K. E. "Modern global climate change". *Science*, **302** : 1719, 2003.
3. VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A. & GONZALEZ, E. R. H. "Células a combustível: energia limpa a partir de fontes renováveis". *Quím. Nova na Esc.*, **15** : 28, 2002.
4. 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** : 145, 2006.
5. LAMY, C.; LIMA A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUNTANCEAU, C.; LÉGER, J-M. "Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)". *J. Power Sources*, **105** : 283, 2002.
6. GOLDEMBERG, J. "Ethanol for a Sustainable Energy Future". *Science* , **315** : 808, 2007.
7. LAMY, C.; LIMA A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUNTANCEAU, C.; LÉGER, J-M. "Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)". *J. Power Sources*, **105** : 283, 2002.
8. VIELSTICH, W. "Electrochemical energy conversion – methanol fuel cell as example". *J. Braz. Chem. Soc*, **14** : 503, 2003.
9. SHENG, T.; SUN, S. G. "Insight into the promoting role of Rh doped on Pt(111) in methanol electro-oxidation". *J. Electroanal. Chem.*, **781** : 24, 2016.
10. HOSSEINI, M. G.; ZARDARI, P. "Electrocatalytical study of carbon supported Pt, Ru and bimetallic Pt-Ru nanoparticles for oxygen reduction reaction in alkaline media". *Appl. Surf. Sci.*, **345** : 223, 2015.
11. FIGUEIREDO, M. C.; ARÁN-AIS, R. M.; FELIU, J. M.; KONTTURI,

- K.; KALLIO, T. "Pt catalysts modified with Bi: Enhancement of the catalytic activity for alcohol oxidation in alkaline media". *J. Catal.*; **312** : 78, 2014.
12. FREITAS, R. G. & PEREIRA, E. C. "Giant multilayer electrocatalytic effect investigation on Pt/Bi/Pt nanostructured electrodes towards CO and methanol electrooxidation". *Electrochim. Acta*, **55** : 7622, 2010.
 13. FREITAS, R. G.; ANTUNES, E. P.; CHRISTENSEN; P. A. & PEREIRA, E. C. "The influence of Ir and Pt₁Ir₁ structure in metallic multilayers nanoarchitected electrodes towards ethylene glycol electro-oxidation". *J. Power Sources*, **214** : 351, 2012.
 14. OLIVEIRA, R. T.; SANTOS, M.; BULHÕES, L. O. & PEREIRA, E. C. "Rh electrodeposition on Pt in acidic medium: a study using cyclic voltammetry and an electrochemical quartz crystal microbalance". *J. Electroanal. Chem*, **569** : 233, 2004.
 15. NAGAO, R.; FREITAS, R. G.; SILVA, C. D., VARELA, H. & PEREIRA, E. C. "Oscillatory electro-oxidation of methanol on nanoarchitected Pt_{pc}/Rh/Pt metallic multilayer". *ACS Catal*, **5** : 1045, 2015.
 16. SILVA, C. D.; MORAIS, L.H.; GONÇALVES, R.; MATOS, R.; SOUZA, G. L. C.; FREITAS, R.G. & PEREIRA, E.C. "The methanol and CO electro-oxidation onto Ptpc/Co/Pt metallic multilayer nanostructured electrodes: An experimental and theoretical approach". *Electrochim. Acta*, **280** : 197, 2018.
 17. 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** : 353, 1998.
 18. BLUM, W. "The structure and properties of alternately deposited metals". *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **40** : 307, 1921.
 19. BRENNER, A. Electrodeposition of alloys. **1** : 714, 1963.
 20. COHEN, U.; KOCH, F.B & SARD, R. "The effect of composition profile shape on the strength of metallic multilayer structures". *J. Electrochem. Soc.*, **138** : 1983, 1987.
 21. MEYYAPPAN, M. "A review of plasma enhanced chemical vapour deposition of carbon nanotubes". *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42** : 2009.

22. PAUNOVIC, M. & SCHLESINGER, M. Fundamentals of Electrochemical Deposition. Fundamentals of electrochemical deposition, **5** : 165, 2006.
23. BAIBICH, M. N.; BROTO, J. M.; FERT, A.; NGUYEN VAN DAU, F.; PETROFF, F.; EITENNE, P.; CREUZET, G.; FRIEDERICH, A. & CHAZELAS, J. "Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices". Phys. Rev. Lett., **61**: 2472, 1988.
24. BINASCH, G.; GRÜNBERG, P.; SAURENBACH, F.; ZINN, W." Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange". Phys. Rev. B. **39** : 4828, 1989.
25. KIBLER, L. A.; EL-AZIZ, A. M.; HOYER, R. & Kolb, D. M. "Tuning reaction rates by lateral strain in a palladium monolayer". Angew. Chemie Int. Ed., **44** : 2080, 2005.
26. OLIVEIRA, R. T. S.; SANTOS, M.C.; MARCUSSI, B.G.; NASCENTE, P. A. P.; BULHÕES, L. O.S. & PEREIRA, E.C. "The use of a metallic bilayer for the oxidation of small organic molecules". J. Electroanal. Chem., **575** : 177, 2005.
27. FREITAS, R. G. & PEREIRA, E. C. "Giant multilayer electrocatalytic effect investigation on Pt/Bi/Pt nanostructured electrodes towards CO and methanol electrooxidation". Electrochim. Acta, **55** : 7622 2010.
28. FREITAS, R. G.; PEREIRA, E. C. & CHRISTENSEN, P. A. "The selective oxidation of ethanol to CO₂ at Pt_{np}/Ir/Pt metallic multilayer nanostructured electrodes". Electrochem. Commun., **13** : 1147, 2011.
29. BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. & IWASITA, T. "New mechanistic aspects of methanol oxidation". J. Electroanal. Chem., **571** : 273, 2004.
30. 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. Soc., **125** : 3680, 2003.
31. CHEN, D. J. & TONG, Y. J. "Irrelevance of Carbon Monoxide Poisoning in the Methanol Oxidation Reaction on a PtRu Electrocatalyst". Angew. Chemie Int. Ed., **54** : 9394, 2015.
32. KUNIMATSU, K.; HANAWA, H.; UCHIDA, H. & WATANABE, M. "Role of adsorbed species in methanol oxidation on Pt studied by ATR-

- FTIRAS combined with linear potential sweep voltammetry". *J. Electroanal. Chem.*, **632** : 109, 2009.
33. TIWARI, J. N.; TIWARI, R. N.; SINGH, G. & KIM, K. S. "Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells". *Nano Energy*, **2** : 553, 2013.
 34. YANG, Y. Y.; REN, J.; LI, Q-X.; ZHOU, Z-Y.; SUN, S-G. & CAI, W-B. "Electrocatalysis of ethanol on a pd electrode in alkaline media: An in situ attenuated total reflection surface-enhanced infrared absorption spectroscopy study". *ACS Catal.*, **4** : 798, 2014.
 35. JING, M.; JIANG, L.; YI, B. & SUN, G. "Comparative study of methanol adsorption and electro-oxidation on carbon-supported platinum in acidic and alkaline electrolytes". *J. Electroanal. Chem.*, **688** : 172, 2013.
 36. MAKSIC, A.; RAKOCEVIC, Z.; SMILJANIC, M.; NENADOVIC, M. & STRBAC, S. "Methanol oxidation on Pd/Pt(poly) in alkaline solution". *J. Power Sources*, **273** :724, 2015.
 37. CHRISTENSEN, P. A. & JONES, S. W. M. "An in situ FTIR study of ethanol oxidation at polycrystalline platinum in 0.1 M KOH at 25 and 50 °C". *J. Phys. Chem. C*, **118** : 29760, 2014.
 38. JURZINSKY, T.; BÄR, R.; CREMERS, C.; TÜBKE, J. & ELSNER, P. "Highly active carbon supported palladium-rhodium Pd/Rh/C catalysts for methanol electrooxidation in alkaline media and their performance in anion exchange direct methanol fuel cells (AEM-DMFCs)". *Electrochim. Acta*, **176** : 1191, 2015.
 39. ZALINEEVA, A.; SEROV, A.; PADILLA, M.; MARTINEZ, U.; ARTYUSHKOVA, K.; BARANTON, S.; COUNTANCEAU, C. & ATANASSOV, P. "Nano-structured Pd-Sn catalysts for alcohol electro-oxidation in alkaline medium". *Electrochem. Commun.*, **57** : 48, 2015.
 40. WANG, J.; SHI, R.; GUO, X.; XI, Y.; ZHAO, J.; SONG, C.; WANG, L. & ZHANG, J. "Highly active Pt-on-Au catalysts for methanol oxidation in alkaline media involving a synergistic interaction between Pt and Au". *Electrochim. Acta*, **123** : 309, 2014.
 41. GARCÍA, G.; STOFFELSMA, C.; RODRIGUEZ, P. & KOPER, M. T. M. "Influence of beryllium cations on the electrochemical oxidation of methanol on stepped platinum surfaces in alkaline solution". *Surf. Sci.*, **631** : 267, 2015.

42. CHRISTENSEN, P. A. & LINARES-MOYA, D." The role of adsorbed formate and oxygen in the oxidation of methanol at a polycrystalline Pt electrode in 0.1 M KOH: An in situ fourier transform infrared study". *J. Phys. Chem. C*, **114** : 1094, 2010.
43. KIM, S. M.; LEE, Y. J.; KIM, J. W. & LEE, S. Y. "Facile synthesis of Pt-Pd bimetallic nanoparticles by plasma discharge in liquid and their electrocatalytic activity toward methanol oxidation in alkaline media". *Thin Solid Films*, **572** : 260, 2014.
44. IWASITA, T. & PASTOR, E. "A dems and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum". *Electrochim. Acta*, **39** : 531, 1994.
45. GIZ, M. J. & CAMARA, G. A." The ethanol electrooxidation reaction at Pt (1 1 1): The effect of ethanol concentration". *J. Electroanal. Chem.*, **625** : 117, 2009.
46. CAMARA, G. A. & IWASITA, T. "Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration". *J. Electroanal. Chem.*, **578** : 315, 2005.
47. FIGUEIREDO, M. C.; SANTASALO-AARNIO, A.; VIDAL-IGLESIAS, F.; SOLLA-GULLÓN, J.; FELIU, J. M; KONTTURI, K. & KALLIO T. "Tailoring properties of platinum supported catalysts by irreversible adsorbed adatoms toward ethanol oxidation for direct ethanol fuel cells". *Appl. Catal. B Environ.*, **140** : 378, 2013.
48. LI, M.; ZHOU, W-P.; MARINKOVIC, N. S.; SASAKI, K. & ADZIC, R. R. "The role of rhodium and tin oxide in the platinum-based electrocatalysts for ethanol oxidation to CO₂". *Electrochim. Acta*, **104** : 454, 2013.
49. GOMES, J. F.; BERGAMASKI, K.; PINTO, M. F. S. & MIRANDA, P. B. "Reaction intermediates of ethanol electro-oxidation on platinum investigated by SFG spectroscopy". *J. Catal.*, **302** : 67, 2013.
50. SASAKI, K.; WANG, J. X.; NAOHARA, H.; MARINKOVIC, N.; MORE, K.; INADA, H. & ADZIC, R.R. "Recent advances in platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction reaction: Scale-up synthesis, structure and activity of Pt shells on Pd cores". *Electrochim. Acta*, **55** : 2645, 2010.
51. KOWAL, A.; LI, M.; SHAO, M, SASAKI, K.; VUKMIROVIC, M. B.;

- ZHANG, J.; MARINKOVIC, N. S.; LIU, P.; FRENKEL, A. I. & ADZIC, R. R. "Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂". *Nature Chem.*, **8** : 325, 2009.
52. FARIAS, M. J. S. Adsorção e oxidação eletrocatalítica do 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.
53. SANTOS, V. 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)". *Quím. Nova*, **24** : 856, 2001.
54. TRASSATI, S. & PETRII, O. A. "Real surface area measurements in electrochemistry". *J. Pure Appl. Chem.*, **63** : 719, 1991.
55. FARIAS, M. J. S. Adsorção e oxidação eletrocatalítica do 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.
56. BONILLA, S. H. "Catalytic effects of ruthenium and osmium spontaneous deposition on platinum surfaces toward methanol oxidation". *J. Colloid Interface Sci.*, **288** : 377, 2005.
57. CHRZANOWSKI, W. & WIECKOWSKI, A. "Ultrathin Films of Ruthenium on Low Index Platinum Single Crystal Surfaces: An Electrochemical Study". *Langmuir*, **13** : 5974, 1997.
58. IWASITA, T.; HOSTER, H.; JOHN-ANACKER, A.; LIN, W. F. & Vielstich, W. "Methanol oxidation on PtRu electrodes. Influence of surface structure and Pt-Ru atom distribution". *Langmuir*, **16** : 522, 2000.
59. FREITAS, R. G.; PEREIRA, E. C. & CHRISTENSEN, P. A. "The selective oxidation of ethanol to CO₂ at Pt_{pc}/Ir/Pt metallic multilayer nanostructured electrodes". *Electrochem. Commun.*, **13** : 1147, 2011.
60. ZERIHUN, T. & GRÜNDLER, P. "Oxidation of formaldehyde, methanol, formic acid and glucose at ac heated cylindrical Pt microelectrodes". *J. Electroanal. Chem.*, **441** : 57, 1998.
61. CHUNG, D. Y.; LEE, K. J. & SUNG, Y. E. "Methanol electro-oxidation on the Pt surface: Revisiting the cyclic voltammetry interpretation". *J.*

- Phys. Chem. C, **120** : 9028, 2016.
62. IWASITA, T. "Electrocatalysis of methanol oxidation". *Electrochim. Acta*, **47** : 3663, 2002.
 63. FRANCIS, S. M.; CORNEILLE, J.; GOODMAN, D. W. & BOWKER, M. "The adsorption and oxidation of methanol on thin palladium films". *Surf. Sci.*, **364** : 30, 1996.
 64. CHEN, W.; CAI, J.; YANG, J.; SARTIN, M. M. & CHEN, Y. X. "The kinetics of methanol oxidation at a Pt film electrode, a combined mass and infrared spectroscopic study". *J. Electroanal. Chem.*, **800** : 89, 2017.
 65. CHIARELLO, G. L.; FERRI, D. & SELLI, E. "In situ attenuated total reflection infrared spectroscopy study of the photocatalytic steam reforming of methanol on Pt/TiO₂". *Appl. Surf. Sci.*, **450** : 146, 2018.
 66. 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. B*, **108** : 2654, 2004.
 67. OSAWA, M.; ATAKA, K.; YOSHII, K. & NISHIKAWA, Y.; "Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy: The Origin of the Absorption Enhancement and Band Selection Rule in the Infrared Spectra of Molecules Adsorbed on Fine Metal Particles". *Applied Spectroscopy*, **47** : 1497, 1993.
 68. OSAWA, M.; TSUSHIMA, M.; MOGAMI, H.; SAMJESKÉ, G. & YAMAKATA, A. "Structure of water at the electrified platinum-water interface: A study by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy." *J. Phys. Chem. C*, **112** : 4248, 2008.
 69. LÉGER, J. M. "Mechanistic aspects of methanol oxidation on platinum-based electrocatalysts." *J. Appl. Electrochem.*, **31** : 767, 2001.
 70. MODESTOV, A. D.; TARASEVICH, M. R. & PU, H. "Investigation of methanol electrooxidation on Pt and Pt-Ru in H₃PO₄ using MEA with PBI-H₃PO₄ membrane". *J. Power Sources*, **205** : 207, 2012.
 71. FREITAS, R. G.; ANTUNES, E. P. & PEREIRA, E. C. "CO and methanol electrooxidation on Pt/Ir/Pt multilayers electrodes". *Electrochim. Acta*, **54** : 1999, 2009.
 72. DING, Q.; XU, W.; SANG, P.; XU, J. & ZHAO, L. "Applied Surface

- Science Insight into the Reaction Mechanisms of Methanol on PtRu / Pt (111): A Density Functional Study". *Appl. Surf. Sci.*, **369** : 257, 2016.
73. CHEN, S. & SCHELL, M. "A comparison of multistability in the electrocatalyzed oxidations of methanol and ethanol in acid and alkaline solutions". *J. Electroanal. Chem.*, **478** : 108, 1999.
 74. SHAO, M. H. & ADZIC, R. R. "Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: In situ ATR-SEIRAS study". *Electrochim. Acta*, **50** : 2415, 2005.
 75. VIGIER, F.; ROUSSEAU, S.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M. & LAMY, C. "Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell". *Top. Catal.*, **40** : 111, 2006.
 76. DE SOUZA, J. P. I.; QUEIROZ, S. L.; BERGAMASKI, K.; GONZALEZ, E. R. & NART, F. C. "Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques". *J. Phys. Chem. B*, **106** : 9825, 2002.
 77. CAMARA, G. & IWASITA, T. "Parallel pathways of ethanol oxidation: the effect of ethanol concentration". *J. Electroanal. Chem.*, **578** : 315, 2005.
 78. IWASITA, T. & NART, F. C. "In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces". *Surf. Sci.*, **55** : 271, 1997.
 79. CO, A. & QUEIROZ, L. H. O. "Oxidação Eletroquímica de Etanol em Temperatura Ambiente e Intermediária : Estudo Quantitativo das Vias Reacionais por Espectrometria de Massas On-line" . (2016).
 80. PREVIDELLO, B. A. F.; MACHADO, E. G. & VARELA, H. "The effect of the alkali metal cation on the electrocatalytic oxidation of formate on platinum." *RSC Adv.*, **4** : 15271, 2014.
 81. MUKHERJEE, P.; ROY, P. S. & BHATTACHARYA, S. K. "Improved carbonate formation from ethanol oxidation on nickel supported Pt-Rh electrode in alkaline medium at room temperature". *Int. J. Hydrogen Energy*, **40** : 13357, 2015.
 82. PRABHURAM, J. & MANOHARAN, R. "Investigation of methanol oxidation on unsupported platinum electrodes in strong alkali and strong acid". *J. Power Sources*, **74** : 54, 1998.

83. MONTERO, M. A.; GENNERO DE CHIALVO, M. R. & CHIALVO, A. C. "Kinetics of the hydrogen oxidation reaction on nanostructured rhodium electrodes in alkaline solution". *J. Power Sources*, **283** : 181, 2015.
84. GAO, L.; YUE, W., TAO, S. & FAN, L. "Novel strategy for preparation of graphene-Pd, Pt composite, and its enhanced electrocatalytic activity for alcohol oxidation". *Langmuir*. **29** : 957, 2013.
85. 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** : 395, 2009.
86. 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** : 4129, 2010.