**ESTUDO ELETROQUÍMICO DE PARTÍCULAS DE PLATINA
NUCLEADAS SOBRE MATRIZES POLIMÉRICAS
AUTOMONTADAS**

Luciano Carvalho Cogo

Dissertação apresentada ao instituto de
Química de São Carlos, da Universidade de
São Paulo, para obtenção do título de Mestre
em Ciências área de atuação em Físico-
Química.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Nart

São Carlos

2007

Cogo, Luciano Carvalho

Estudo Eletroquímico de partículas de Platina nucleadas sobre matrizes poliméricas automontadas. / Luciano Carvalho Cogo. –São Carlos, IQSC, 2005.
55p.

Dissertação (mestrado) – Instituto de Química de São Carlos /
Universidade de São Paulo, 2005.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Nart

1. automontado. 2 quitosana. 3 Pt. 4 Ru. 5 organometálicos. 6 eletrocatalise.

Folha de aprovação

Dedicatória

À minha mãe Maria Lucia de Carvalho Cogo e
À meu pai Geraldo Aparecido Cogo

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Francisco Carlos Nart (*in memoriam*) pela amizade sincera e valiosa orientação.
- Ao Prof. Dr. Fritz Huguenim pelas valiosas discussões, elaboração dos experimentos e pela oportunidade de realizar parte deles no Grupo de Polímeros Bernhard Gross.
- Ao Instituto de Química de São Carlos/USP pelo apoio institucional e facilidades oferecidas.
- Ao Grupo de Polímeros Bernhard Gross pelo auxílio na preparação das amostras.
- Ao aluno de doutorado Janildo pelo fornecimento de reagentes vitais a realização desse trabalho.
- Ao aluno de mestrado Hilton Barbosa pela discussão e obtenção das micrografias de STM.
- Aos amigos Giacomo Zanotto Neto e Álvaro Martins pelo auxílio na elaboração desse texto.
- Aos colegas de laboratório pela amizade e colaboração durante a parte experimental.
- A eterna Monte Feliz e seus moradores Xines, Bixão, Varenga e Leitão.
- Ao companheiro de república Takanosa que convivi durante o mestrado.
- À CNPq pela bolsa de estudo.
- À FAPESP e CAPES pelo apoio financeiro ao grupo de eletroquímica do IQSC/USP.

- A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Agradecimentos	v
Sumário	vii
Lista de figuras	ix
Lista de tabelas	xii
Lista de abreviaturas	xiii
Lista de símbolos	xiv
Resumo	xv
Abstract	xvi
1. Introdução	2
1.1 Geral	2
1.2 Catálise	3
3.3 Voltametria cíclica	7
Automontados	9
2. Objetivos	11
2.1 Objetivos gerais	11
2.2 Objetivos específicos	12
3. Materiais e MÉTODOS	12
3.1 Limpeza e condições ideais	12
3.2 Sistema Eletroquímico	13
3.3 Eletrólitos e Soluções de Montagem	15
3.4 Montagem dos Filmes	16
4. Resultados e Discussões	17
4.1 Relação massa de Pt e área ativa do filme	17
4.2 Voltametria Cíclica em meio ácido	21
4.3 Incorporação do Ru como segundo centro metálico	25

4.4 Pt policristalina contendo uma submonocamada de quitosana	29
4.5 Estudo de eletroxidação de metanol	32
4.7 Estudo da eletrooxidação de CO em meio ácido	40
4.8 Estudo da RRO em meio acido	45
5. Conclusão	50
6. Referência bibliográfica	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: calor de adsorção (kJ.mol^{-1}) para H_2 , O e CO em Pt (111) em função do grau de recobrimento ($\Theta(\text{MC})$). _____	7
Figura 2 : Representação esquemática da estrutura de quitosana. _____	11
Figura 3: Voltametria cíclica da placa de Pt com 1 cm^2 em HClO_4 (pH 2,0) a 50 mV.s^{-1} utilizada para indicar as condições ideais de operação. _____	13
Figura 4: Célula eletroquímica com os terminais de contato dos eletrodos (1) referencia, (2) contra eletrodo e (3) eletrodo de trabalho. _____	14
Figura 5: Célula eletroquímica com os terminais de contato dos eletrodos de trabalho como eletrólito. _____	14
Figura 6: 1-4. Esquema de montagem da primeira bicamada sobre o substrato de Au. 1- quitosana; 2- HClO_4 (pH=2); 3- PVS e 4 – HClO_4 (pH=2). _____	17
Figura 7: Voltametrias cíclicas dos eletrodos (—) Au e (---)Au-matriz em HClO_4 (pH 2,0) a 50 mV.s^{-1} . _____	18
Figura 8: Perfil de redução do PtCl_6^{2-} na matriz em 0,4 V (ERH) em uma solução de HClO_4 (pH 2,0). _____	19
Figura 9: Varreduras anódicas em H_2ClO_4 (pH 2,0) a 50 mV.s^{-1} do eletrodo Au-matriz-Pt (—)antes e (---)depois do ataque químico com H_2SO_4 . _____	20
Figura 10: Variação da densidade de corrente com o potencial do eletrodo Au-matriz-Pt em HClO_4 (pH 2,0) a 50 mV.s^{-1} entre o intervalos de potenciais $E_1 = 0,0$ e $E_2 = (0,9 + \Delta E) \text{ V}$ _____	22
Figura 11: Relação de carga de desorção de hidrogênio com avanço dos potenciais anódicos _____	23
Figura 12: Comparação do eletrodo Au-matriz-Pt aos eletrodos modelo de Pt e Au maciços em HClO_4 (pH 2,0) a 50 mV.s^{-1} . _____	24

Figura 13: Voltametria cíclica do (—) Au-matriz-Pt e (---)Au-matriz-Pt-Ru em HClO_4 (pH 2,0) a 50 mV.s^{-1})	25
Figura 14: Voltametria cíclica da (—) Pt policristalina e (---) Pt-Ru em HClO_4 (pH 2,0) com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .	27
Figura 15: Voltametria cíclica dos eletrodos de Au-matriz-Pt-Ru em HClO_4 (pH 2,0) a 50 mV.s^{-1} : (—) Au-matriz-Pt ciclado entre os potenciais de 0,05-0,8 V e (---)Au-matriz-Pt ciclado entre os potenciais de 0,05-1,2 V.	28
Figura 16: Voltametria cíclica da Pt policristalina em (—) HClO_4 (pH 2,0) e (---) HClO_4 (pH 2,0) + 0,01 M quitosana a 50 mV.s^{-1} .	30
Figura 17: Voltametria cíclica da (---)Pt policristalina e (—)Pt-quitosana a 50 mV.s^{-1} e HClO_4 (pH 2,0).	31
Figura 18: Varredura anódica da (---) Pt_{poli} e (—) Au-matriz-Pt em HClO_4 (pH 2,0) + CH_3OH 0,1 M a 50 mV.s^{-1} .	34
Figura 19: Varredura anódica da (---) Pt_{poli} e (—) Au-matriz-Pt em HClO_4 (pH 2,0) + CH_3OH 0,1 M a 50 mV.s^{-1} normalizadas pela área ativa.	35
Figura 20: Varredura anódica da (---) Pt_{poli} e (—) Pt-quitosana em HClO_4 (pH 2,0) + CH_3OH 0,1 M a 50 mV.s^{-1} .	36
Figura 21: Voltametria cíclica do eletrodo Au-matriz-Pt na presença (---) de metanol e na ausência (—) de metanol em HClO_4 (pH 2,0) com velocidade de 50 mV^{-1} .	37
Figura 22: Voltametria cíclica do eletrodo Au-matriz-Pt-Ru em (—) HClO_4 (pH 2,0) e (---) 0,1 M de metanol a 50 mV.s^{-1} .	38
Figura 23: Varredura anódica dos eletrodos de (—) Au policristalino em HClO_4 (pH = 2,0), (---) Au-quitosana e (?) Au policristalino em HClO_4 (pH = 2,0) + 0,1 M CH_3OH a 50 mV.s^{-1} .	39

Figura 24: Voltametria cíclica do eletrodo Au-matriz-Pt na (---) presença e na (—) ausência de CO_{bulk} em HClO_4 (pH 2,0) com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .	41
Figura 25: Varredura catódica a 50 mV.s^{-1} dos eletrodos de (---) Au-matriz-Pt e (—) Pt policristalina em HClO_4 (pH 2,0) saturado com CO. Com densidades de corrente normalizadas pela área de desorção de hidrogênio.	42
Figura 26: (---) Eletroxidação da camada de CO_{ads} sobre o eletrodo Au-matriz-Pt durante o primeiro ciclo e o novo (—) perfil durante a segunda varredura a 20 mV.s^{-1} em HClO_4 (pH 2,0).	43
Figura 27: Voltametrias cíclicas do eletrodo Au-matriz-Pt (—) antes de introdução do CO e (---) depois em HClO_4 (pH 2,0) a 50 mV.s^{-1} .	45
Figura 28: Modelo simplificado de RRO sobre uma superfície metálica.	46
Figura 29: Varredura catódica para os eletrodos d e (—)Au-matriz-Pt, (---)Au policristalino e (?) Pt policristalina em HClO_4 (pH 2,0) saturado com O_2 com velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1} .	47
Figura 30: Varredura catódica normalizada da (—) Pt policristalina e (---) Au-matriz-Pt em HClO_4 (pH 2,0) saturado com O_2 a 1 mVs^{-1} .	48
Figura 31: Varredura linear catódica dos eletrodos (—) Au-matriz-Pt montado com polímeros degradados e (---)Au-matriz-Pt montado com soluções <i>fresh</i> em HClO_4 (pH 2,0) saturado de O_2 e velocidade de varredura de 1mV.s^{-1} .	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principal característica das soluções e seus fornecedores _____	16
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS

VC	Voltametria Cíclica
L-H	Langmuir-Hinshlwood
CO _{ads}	CO adsorvido
DEMS	Differential Electrochemical Mass Spectroscopy
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
DMFC	Direct Methanol Fuel Cells
PEM	Proton Exchange Membranes
LBL	layer-by-layer
RRO	Reação de Redução de oxigênio
HRE	Reação de redução de Hidrogênio

LISTA DE SÍMBOLOS

Θ grau de recobrimento

Θ relação de carga entre CO_{strip} e desorção de hidrogênio

RESUMO

O projeto se constitui no estudo eletroquímico da nucleação de partículas de Pt em filmes poliméricos automontados de quitosana e PVS. Os filmes automontados são obtidos pelo método de crescimento camada por camada sobre um substrato de Au. O que foi observado durante os experimentos é que a reprodutibilidade da estrutura Au-matriz-metal dependia em grande parte das soluções serem recém preparadas. O comportamento eletroquímico do filme foi estudado, em meio ácido, entre os potenciais de 0,05 - 1,8 V (ERH), indicando uma boa estabilidade do filme, atestado pela manutenção da corrente de desorção de hidrogênio na Pt. As partículas de Pt também mostram grande atividade nos processos de eletrooxidação de CO_{bulk} , CO_{ads} e CH_3OH e eletroredução de $\text{O}_{2,\text{bulk}}$. No caso do processo de oxidação do CO_{bulk} , o filme além de efeito catalítico, também aprestou valores de correntes superiores a Pt policristalina nas mesmas condições. A relação entre átomos de Pt depositados na matriz e átomos de Pt aos quais o hidrogênio tem acesso foi de 3:1. Essa relação mudou, quando o eletrodo Au-matriz-Pt sofreu um ataque químico com H_2SO_4 (PA), aproximando a relação em 1:1, tanto para um empacotamento cubo-octaédrico, como icosaédrico, este resultado sugere que as partículas devem ter aproximadamente 3 camadas atômicas, isso daria partículas com diâmetro médio em torno de 0,8 nm. Também houve sucesso na preparação de partículas de PtRu, do tipo *core shield*. Mas os testes de comparação das densidades de corrente dos eletrodos Au-matriz-Pt e Au-matriz-Pt-Ru, no processo de oxidação do CH_3OH , mostraram que as partículas de Pt possuem maior atividade sem o Ru.

ABSTRACT

The Project is constituted in the electrochemical study of the nucleation of Pt particles in automated polymeric films of chitosan and PVS. The automated films are obtained through the method of layer-by-layer growth over an Au substratum. What was observed during the experiments is that the structure AU-matrix-metal reproductivity depended in most part on the solution be just prepared. The electrochemical behavior of the film was studied, in acid means, between the potentials of 0,05 – 1,8 V (ERH), pointing out a good stability of the film, certified by the chain maintenance of hydrogen desorption in Pt. The Pt particles also show a big activity in the electro oxidization processes of CO_{bulk} , CO_{ads} and CH_3OH and the $\text{O}_{2,\text{bulk}}$ electro reduction. In the oxidation process case of CO_{bulk} , the film besides the catalytic effect, also prepared chain values superior to polycrystalline Pt in the same conditions. The relation between the Pt atoms deposited in the matrix and the Pt atoms which the hydrogen has access was 3:1. This relation changed, when the Au-matrix-Pt electrode suffered a chemical attack with $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{PA})$, approaching the relation in 1:1, as for a cubic octahedron, as for icosahedral packing, this result suggests that the particles must have about 3 atomic layers, this would give particles with a medium diameter in about 0,8 nm. There was also success in the preparation of the PtRu particles, of the core shield kind. But the comparison tests of the chain densities of the Au-source-Pt and the Au-matrix-Pt-Ru electrodes, in the CH_3OH oxidation process, showed that the Pt particles have more activity without Ru.

1. Introdução

1.1 Geral

Células a combustível que operem diretamente com metanol (DMFC) são esperadas que se torne um importante dispositivo de conversão de energia para aparelhos portáteis devido a sua alta densidade de corrente [1,2]. Metanol é um combustível apropriado do ponto de vista do seu baixo custo e risco de explosão quando comparado a hidrogênio molecular empregado comercialmente em células a combustível. A comercialização das DMFC e micro DMFC é impedido pelo alto custo do catalisador de Pt, isso tem motivado investigações de novas matérias que aumentem a cinética de eletrooxidação do metanol [3]. Por exemplo, ligas de platina-rutênio tem se mostrado excelentes catalisadores na reação de oxidação de metanol [4, 5] e são utilizados como anodos em DMFC. Uma conclusão desses estudos é que o uso da Pt é necessária, e assim um grande esforço tem sido feito para a obter configuração com um mínimo de depósito de Pt e com o a maior eficiência no processo de eletrocatalise.

A montagem do eletrodo-membrana para o transporte de prótons nas células a combustível (PEMFC) pode ser produzida por diversos métodos, incluindo pintura, spray, impressão direta do catalizador [6] e eletrodeposição. Platina depositada por sputtering diretamente sobre a membrana diminuiu a carga de depósito, mantendo um bom desempenho, às vezes com atividade eletrocatalítica uma ou duas vezes maior que os materiais convencionais [7]. Outra possibilidade de reduzir a quantidade de Pt depositada é o uso da técnica de crescimento camada por camada (LBL), isso permite a construção de filmes com centros metálicos de tamanho nanométricos.

Manipulação de polímeros e partículas metálicas em escala nanométrica tem tornado viável a otimização de propriedades na eletrooxidação do metanol [8, 9].

Para o outro eletrodo (catodo) da DMFC, muitos materiais têm sido estudados para a reação de redução de oxigênio (ORR) [1, 10]. Platina é também um eficiente catalisador para a ORR, particularmente na forma de nanopartículas que exibem uma grande área superficial. Devido a eletroatividade da Pt depender da morfologia, tamanho e distribuição [1], as nanopartículas devem ser imobilizadas em uma matriz para evitar agregação e permitir controle na nucleação da partícula. Técnicas usuais de preparação que ainda utilizam impregnação e redução química de precursores de Pt normalmente não apresentam controle apropriado, e outra vez a técnica de LBL tem obtido sucesso [11,12].

Nesse trabalho nós investigamos um novo eletrodo formado pelo metodo LBL para o crescimento de uma matriz polimérica contendo partículas de Pt, assim como sua atividade nos processos de eletrooxidação e eletroredução aplicados em DMFC. O número médio de átomos de Pt depositado foi quantificado e comparado a atividade de desorção de hidrogênio. Também foi explorado o controle de nanoarquitetura do sistema Pt-Ru na forma de *core shield*.

1.2 Catálise

Em 1886 D. I. Mendeleev propôs a Teoria dos Intermediários e pela primeira vez foi mostrado que o curso das reações era modificado com a presença de uma interface. Ele também observou que as moléculas, do ponto de vista energético, na interface apresentam comportamento diferenciado das moléculas do interior do metal.

Esse processo de reter uma molécula na interface é acompanhado de uma liberação de calor e um aumento na reatividade. De acordo com essa teoria um catalisador forma um intermediário com um reagente aumentando sua reatividade, assim é possível diminuir a energia de ativação necessária para a ocorra a reação. Quando ocorre diminuição desta energia damos o nome de catálise positiva ou negativa quando ocorre aumento da energia de ativação [14], essa variação de energia pode ser medida se compararmos a reação ocorrendo em fase gasosa com a mesma reação ocorrendo na interface.

No caso da adsorção de H₂ sobre metais nobres, a diferença eletrostática entre o metal e o hidrogênio permite a transferência de carga para o orbital antiligante da molécula diminuindo a ordem de ligação, facilitando o rompimento da ligação entre os átomos de hidrogênio. Essa transferência de carga esta intimamente ligada ao nível de Fermi desse metal e o orbital da molécula com o menor valor energético desocupado (LUMO).

Outro ponto importante em catalise é a labilidade instantânea que cada intermediário adquire, pois o catalisador deve ser regenerado a cada ciclo reacional. Um exemplo interessante de catalise é mostrado na equação 1 em que hidrogênio molecular é produzido na presença de Fe₃O₄.

No primeiro estagio o monóxido de carbono reduz o Fe₃O₄.

Em um segundo estágio o catalisador é regenerado e hidrogênio é produzido.

Observando a equação 2 vemos que o oxigênio do catalisador é transferido para o monóxido de carbono, em seguida o sítio Fe_3 é regenerado pelos oxigênios da água gerando um fluxo de matéria sobre a superfície, que pode ser entendido como moléculas que chegam à interface e geram produtos, que apresentam um comportamento distinto do reagente. Nesse caso os reagentes e produtos não são tão distintos assim, todos são gases. Um dos casos mais interessantes e complexos envolvendo essa distinção de reagentes e produtos é a catalise que envolve células a combustível. No caso da eletroxidação de CH_3OH em meio ácido os produtos formados podem ser CO , CO_2 e HC(O)OCH_3 [13]. Durante esse processo até mesmo moléculas carregadas com H^+ são produzidas e consumidas, gerando um fluxo de prótons entre o catodo e o anodo.

Em busca de mais respostas sobre como ocorre o mecanismo de reação em diferentes catalisadores alguns modelos como Marsvan-Krevelen, Eley-Rideal e Langmuir-Hinshlwood (L-H) foram propostos. Mais sem duvida o último se tornou um interessante modelo, quando passou a explicar a maioria dos casos conhecidos em catalise[15]. O mecanismo de L-H consiste basicamente em que a reação se processe através dos reagentes adsorvidos no catalisador. Como as espécies adsorvidas geralmente apresentam mais reatividade, a energia de ativação diminui e assim a cinética de reação aumenta.

Um material catalítico pode até mesmo sofrer mudanças na atividade, com a mudança de tamanho ou mesmo da morfologia. Isso aumenta a diversidade de interfaces para um mesmo material. Estudos de estrutura/atividade e tamanho/atividade na Pt até que são bem difundidos na literatura, mais alguns

conceitos estão incompletos ou confusos [1, 15, 16]. Um grande esforço foi feito por Marković e Ross, a fim de se relacionar morfologia/tamanho/atividade, mais suas tentativas se mostram frustradas [1], isso mostra que pode ser o mesmo material como catalisador, mas se o tamanho ou até mesmo seu empacotamento na face (k,h,l) for diferente entre as amostras podemos ver diferenças na energia de ativação. Como a interação atômica de metais ou ligas é de longo alcance devemos até mesmo considerar a camada anterior á interface, um estudo teórico proposto por Norkov mostra como a superfície pode ser perturbada quando mudamos os átomos do interior do material do catalisador [17].

A interface de metais sofre também interferência direta da água, isso é mostrado por Henderson de forma bastante conceitual em um curto artigo de revisão [18]. Ele também mostra como a presença da água na interface forma 3 diferentes sítios em um metal (1 1 1). Essa diferenciação nos sítios se deve principalmente a repulsão causada entre os oxigênios, no caso da superfície estar recoberta de hidrogênio é de se esperar menos diferenciação dos sítios, pois o hidrogênio apresenta baixa interação intramolecular. A figura 1 mostra o gráfico clássico em que é possível ver como diferentes adsorbatos interagem entre si, quando se aumenta o grau de recobrimento (Θ) sobre Pt (1 1 1) [1, 28].

Figura 1: calor de adsorção (kJ.mol^{-1}) para H_2 , O e CO em Pt (111) em função do grau de recobrimento ($\Theta(\text{MC})$).

Com o aumento do grau de recobrimento dos átomos de O sobre a Pt o calor de desorção cai, indicando que a interação metal-oxigenio diminuiu. No caso do CO a interação intramolecular começa a ser notada com recobrimento de 50% de superfície e começa a perder a interação com um grau de recobrimento de 70%. O hidrogênio pode recobrir o metal, sem mudar sua interação H-metal, em 80%. Isso mostra que a presença do oxigênio interfere na energia de desorção da molécula.

3.3 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica (VC) consiste no registro da resposta de corrente, obtida ao variar o potencial do eletrodo de trabalho com o tempo, entre os intervalos de potenciais E_1 e E_2 com uma velocidade de varredura constante. Isso possibilita que observemos, de forma rápida, fenômenos associados à transferência de carga na interface [19-21]. Durante o processo de polarização dois fenômenos são bem caracterizados pela VC, os chamados processos faradaicos e não faradaicos. Essa diferenciação se dá quando existe transferência de e^- ou acúmulo de carga na

interface, as equações 4 - 6 mostram a obtenção formal da carga em função da corrente.

$$Q = \int dC = \int_{t1}^{t2} f(i)dt \quad (\text{eq. 4})$$

Para uma velocidade constante, em volts.segundos⁻¹, e mudando os limites de integração $t \rightarrow E$ temos:

$$v = \frac{dE}{dt} \quad (\text{eq. 5})$$

$$Q = \frac{1}{v} \int_{E1}^{E2} f(i)di \quad (\text{eq. 6})$$

.

Como a função corrente obtida durante a varredura depende do sentido a carga(Q) também é diferenciada, dando origem as carga conhecidas como catódicas e anódica . Se considerarmos $E_1 < E_2$ temos:

$$Q_{\text{catódico}} = \frac{1}{v} \int_{E1}^{E2} f(i)di \quad (\text{eq. 7})$$

$$Q_{\text{anódico}} = \frac{1}{v} \int_{E2}^{E1} f(i)di \quad (\text{eq. 8})$$

A relação entre $Q_{\text{catódica}}$ e $Q_{\text{anódica}}$, no mesmo intervalo de potencias, nos permite um panorama quanto a reversibilidade dos fenômenos na interface ou mesmo quanto a quantidade de e^- que é transferido ao eletrólito. Essa transferência pode se dar na forma faradaica reversível ou irreversível. Também pode ocorrer o acúmulo de carga na interface na forma de capacitiva.

Existem limitações quanto à extrapolação dos potenciais de operação, esses limites são funções da natureza da interface, por exemplo, um eletrodo de diamante dopado com boro em sistemas aquosos apresenta um intervalo de potenciais para as reações de evolução de hidrogênio/oxigênio (HRE/RHO) de $\Delta E \sim 4$ V [22] como limite de operação, já a Pt $\Delta E \sim 1,8$ V [23]. Outro problema é a formação de interfaces solúveis entre os potenciais de operação comprometendo a vida útil do eletrodo de trabalho [24].

A VC acoplada as técnicas *in-situ* tem possibilitado o entendimento a nível estrutural das fronteiras metal-eletrólito de metais nobres em soluções aquosas. De acordo com a forma de interação da água com estes metais podemos dividir a VC em regiões que classicamente são conhecidas como região de adsorção hidrogênio, DCE, HER/HOR e região de óxidos. Dentre estas regiões podemos destacar a DCE da Pt pela importância no aspecto eletrocatalítico na eletroxidação de pequenas moléculas orgânicas, como folmaldeído, metanol, etanol e CO [25-28, 41].

Automontados

SAMs são camadas ordenadas formadas pela adsorção de um surfactante ativo a superfície sólida. Este simples processo permite a manufatura de uma nova classe de materiais com propriedades únicas e permitem um controle a nível molecular na construção de filmes finos. A formação de monocamadas automontadas sobre metais foi publicada pela primeira vez em 1946 por Zisman. Nele o autor descreve a preparação de uma camada automontada pela adsorção (automontagem) do surfactante a uma superfície metálica limpa [29].

Talvez a maior característica das SAMs seja o crescimento epitaxial de camadas com cargas alternadas perpendicular à superfície esse crescimento recebeu

o nome de *layer-by-layer* (LBL) pela comunidade científica. Do ponto de vista cinético as camadas têm um crescimento do tipo exponencial nos primeiros minutos acompanhado estabilização de depósito. A melhor interpretação para a estrutura do SA (self-assembly) é que ele é constituído dos polímeros mais o solvente utilizado e que parte das características dos polímeros e do solvente são mantidos [30].

Durante crescimento das LBL de quitosana com PVS dois tipos de interações são evidentes, a iônica e as ligações de hidrogênio. A quitosana é um polissacarídeo, que ocorre abundantemente na biomassa. Na sua maioria são macromoléculas constituídas por longas cadeias, em que os monossacarídeos são unidos por ligações glicosídicas. Eles são encontrados nos reinos animal, vegetal e em microorganismos, nos quais podem exercer diversas funções, como o armazenamento ou para conferir propriedades específicas [31, 32].

O polissacarídeo mais comum é a celulose que constitui um dos elementos da parede celular no reino vegetal, sendo responsável pela resistência mecânica. Outro polissacarídeo utilizado como material estrutural é a quitina, de ocorrência animal, nos quais é o principal constituinte do exoesqueleto de invertebrados. O termo quitina é derivado da palavra grega “*Khithon*”, o que significa carapaça ou caixa protetora, sendo este realmente a sua função nos organismos: revestimento e proteção[31].

Através da desacetilação da quitina podemos obter a quitosana. A figura 2 mostra a estrutura da quitosana e lá é possível observar que além de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos a existência de grupos complexos com $-OH$ e $-NH_2$. Devido a sua estabilidade, a quitosana tem sido utilizada pelo homem para os mais diversos fins, entre eles na medicina, agricultura e manufatura de fibras. Xianzeng Y *et al.* utilizaram eletrodos de carbono vítreo modificados superficialmente com

quitosana como eletrodo de trabalho, com o objetivo de formar íons complexos com Au, Ag, Pt, Pd [33].

Figura 2: Representação esquemática da estrutura de quitosana.

A quitosana é solúvel em soluções diluídas de HCl, HBr, HNO₃ e HClO₄, mas pode ser precipitada com HCl e HBr se aumentarmos a concentração desses ácidos. Quitosana é pouco solúvel em solução diluída de H₃PO₄ e insolúvel em solução diluída de H₂SO₄ a temperatura ambiente, devido o H₂SO₄ interligar as cadeias de quitosana. Contudo, é solúvel em solução concentrada H₂SO₄, mas essa dissolução é acompanhada por sulfonação e hidrólise da cadeia na macromolécula [31].

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Testar um novo tipo de matriz polimérica sobre a forma de filmes ultra-finos automontados como anodos e cátodos dimensionalmente estável em células a combustível.

2.2 Objetivos específicos

1. Propor uma metodologia de fácil reprodutibilidade na construção de partículas de Pt;
2. Quantificar o numero de átomos metálicos depositados no filme;
3. Obter a maior relação atividade/deposito para a reação de desorção de hidrogênio com o os átomos metálicos depositados;
4. Obter os tamanhos das partículas de Pt e Pt-Ru através de Raio-x

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Limpeza e condições ideais

Com o objetivo de remover o máximo de substâncias eletroativas e ou possíveis contaminante toda a vidraria, componentes de teflon e eletrodos receberam, antes das medidas um rigoroso tratamento químico com o seguinte procedimento:

1. Imersão total dos componentes em solução de 0,1 M NaOH (Merck) contendo 0,2 M de KMnO_4 (Merck) por 24 hs;
2. Limpeza rápida com H_2O Mill-Q ($18\ \Omega\ \text{m.cm}^{-1}$);
3. Banho por 12 hs em solução piranha H_2O_2 (Synth) / H_2SO_4 (Mallinckrodt);
4. Limpeza rápida com H_2O Mill-Q ($18\ \Omega\ \text{m.cm}^{-1}$);
5. Banho em H_2O Mill-Q ($18\ \Omega\ \text{m.cm}^{-1}$) por 6 hs;
6. Secagem em sistema fechado 6 hs, com exceção dos eletrodos que continuavam em H_2O Mill-Q.

Isso permite que em 48 h o sistema eletroquímico volte a operar sobre condições ideais mesmo depois de contaminado com moléculas orgânicas.

Foi considerado como condição ideal de operação da célula eletroquímica à VC: 1 placa Pt policristalina com área de 1 cm^2 em solução de HClO_4 ($\text{pH} = 2,0$) com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , ver figura 3.

Figura 3: Voltametria cíclica da placa de Pt com 1 cm^2 em HClO_4 ($\text{pH} 2,0$) a 50 mV.s^{-1} utilizada para indicar as condições ideais de operação.

3.2 Sistema Eletroquímico

A figura 4 mostra a célula eletroquímica utilizada neste trabalho. No canto esquerdo da figura encontra-se o eletrodo de referência do tipo reversível de hidrogênio (ERH), no centro o contra eletrodo (Pt) e a direita o eletrodo de trabalho. A principal variante desse sistema era permitir o uso de diversos eletrodos de trabalho, o que possibilitou a adoção simultânea de dois eletrodos: Pt policristalina e Au policristalino, como modelos de comparação aos filmes automontados nas mesmas condições.

Figura 4: Célula eletroquímica com os terminais de contato dos eletrodos (1) referencia, (2) contra eletrodo e (3) eletrodo de trabalho.

Figura 5: Célula eletroquímica com os terminais de contato dos eletrodos de trabalho como eletrólito.

Com o volume de trabalho controlado, por volta de 50 mL, o sistema eletroquímico permitia acrescentar porções conhecidas de substancias eletroativas ao sistema. Isso era feito sem grandes dificuldades através de um pequeno orifício no

centro da tampa da célula eletroquímica. Também foi possível a passagem de gases pelo sistema, tanto no eletrólito quanto acima dele.

O substrato de Au utilizado como eletrodo de trabalho foi fornecido pelo grupo de polímeros Bernard Gross do Instituto de Física de São Carlos (IFSC). Neste local, através da técnica de *sputtering*, o Au foi depositado sobre vidro, pré-tratado com solução piranha e aquecimento, alcançando espessuras de aproximadamente 70 nm. Além do excelente contato elétrico as amostras eram suficientemente planas para serem estudadas no STM e raios-x.

3.3 Eletrólitos e Soluções de Montagem

Dois tipos de soluções foram utilizados nesse trabalho (i) soluções de chitosana, Ru, PVS, CH₃OH e HClO₄ feitas antes de cada experimento e (ii) solução de hexacloroplatínico preparada uma única vez. Apenas a solução de H₂PtCl₆ foi considerada do tipo estoque. A tabela 01 indica as principais características das soluções e aponta o fornecedor responsável. As soluções marcadas com “*E*” foram as soluções utilizadas como eletrólitos, utilizadas no sistema eletroquímico, e as marcadas com “*SM*” são referentes soluções de montagem. Tanto os eletrólitos quanto as soluções de montagens foram feitas com H₂O do sistema de purificação tipo milli-Q milepure (18,2 mΩ.cm⁻²) com alto grau de pureza.

Tabela 1: Principal característica das soluções e seus fornecedores

	Características	Fornecedor
Chitosana	1,3 g.L ⁻¹ , HClO ₄ (pH 2,0), <i>E</i> , <i>SM</i>	Fluka
PVS	1,3 g.L ⁻¹ , HClO ₄ (pH 2,0), <i>SM</i>	Aldrich
CH₃OH	99,98 %, <i>E</i>	J. T. Baker
HClO₄	pH 2,0, <i>E</i> , <i>SM</i>	Alfa Aesar
H₂PtCl₆	0,025 M, <i>SM</i>	Aldrich
RuCl₄	0,020 M, <i>SM</i>	Aldrich

3.4 Montagem dos Filmes

O crescimento das matrizes poliméricas foi obtida através do controle do tempo de imersão do substrato na solução com material ativo à superfície. Durante o processo apenas 1cm² do eletrodo entrava em contato com as soluções de montagem.

O protocolo de montagem adotado seguia a seguinte ordem:

1. Deposição de 10 bicamadas de quitosana/PVS;
2. Uma camada de quitosana
3. Depósito de um camada PtCl₆²⁻

Todas as etapas com tempo de imersão de um minuto para cada camada. Entre as deposições, o substrato era lavado em HClO₄ (pH 2,0) durante 30 segundos e secos com fluxo de N₂ gasoso. A figura 7 ilustra como esse procedimento foi feito para a primeira bicamada. A sucessiva repetição deste processo utilizando as

soluções adequadas para a montagem de cada camada, levou à formação do eletrodo Au-Matriz- PtCl_6^{2-} .

Figura 6: 1-4. Esquema de montagem da primeira bicamada sobre o substrato de Au.

1- quitosana; 2- HClO_4 (pH=2); 3- PVS e 4 – HClO_4 (pH=2).

4. RESULTADOS E DISCUSÕES

4.1 Relação massa de Pt e área ativa do filme

A voltametria cíclica do Au maciço entre os potenciais de 0,05 – 0,8 V a 50mV.s^{-1} pouco se diferenciava do Au-matriz a não ser pela maior corrente capacitiva quando a matriz estava presente, ver figura 8. As cargas associadas as integrais da $f(i)$ do Au-matriz nos sentidos catódicos e anódicos possuíam a mesma ordem de valores, 55 μC e 51,2 μC respectivamente. Essa diferença de 4,8 μC pode estar associada a um aumento no processos de adsorção de ClO_4^- ou oxidação de pequenas moléculas, dispersas na matriz. Assim consideramos que 90 % da carga esta associada apenas como um acúmulo de cargas na interface, na sua forma

capacitiva. A interface entre Au e o eletrólito tem pouca resistividade, evidenciado pelos baixos valores de carga acumulada na superfície.

Figura 7: Voltametrias cíclicas dos eletrodos (—) Au e (---)Au-matriz em HClO₄ (pH 2,0) a 50mV.s⁻¹.

Testes com outras matrizes automontadas contendo V₂O₅ (polímero inorgânico) e Pani (polímero insaturado), entre os potenciais 0,05 – 0,8 V (ERH) não apresentaram caráter satisfatório, pois apresentavam vários tipos de processos de transferência de carga e isso dificultava a visualização dos processos referentes à Pt.

O eletrodo Au-matriz polimérica recebeu uma camada automontada de H₂PtCl₆ (0,025 M) em potencial de circuito aberto, com 1 minuto de montagem e 30 segundos de lavagem. Após o depósito do ácido hexacloroplatínico, o eletrodo foi introduzido na célula eletroquímica em potencial de circuito aberto e formou uma interface com a configuração Au-matriz-PtCl₆²⁻. Quando esse eletrodo foi polarizado em 0,4V (vs. ERH) observou-se um transiente de corrente na interface, evidenciado na figura 9. A carga elétrica associada ao fenômeno pode ser distribuída em dois processos distintos: o primeiro relacionado à redução da Pt e o segundo relacionado a processos de carregamento do filme polimérico. Portanto a carga considerada como referente à redução da Pt foi a diferença entre carga no processo de redução e a carga

que o eletrodo Au-matriz consumia durante o mesmo processo de polarização sem a Pt.

Figura 8: Perfil de redução do PtCl_6^{2-} na matriz em 0,4 V (ERH) em uma solução de HClO_4 (pH 2,0).

O valor de carga associado à redução do ácido hexacloroplatínico ancorado na matriz polimérica foi de $239,8 \mu\text{C}$. Esta carga equivale a redução de $3,5 \cdot 10^{14}$ átomos da Pt durante esse processos. Comparando essa quantidade de átomos depositados com a atividade de desorção de hidrogênio, entre os potenciais de 0,05 - 0,4 V (ERH), o Au contendo o filme apresentou $1,1 \cdot 10^{14}$ átomos de Pt aos quais o hidrogênio tem acesso. Uma relação de 3:1 entre átomos depositados e átomos na superfície. Tanto para um empacotamento cubo-octaédrico, como icosaédrico está relação dá partículas com aproximadamente 10 camadas atômicas [34]. Isso daria partículas com diâmetro médio em torno de 3 nm, considerando o raio atômico da platina de 0,138 nm. Foi observado durante os ensaios relações entre átomos

depositado e átomos na superfície de 1:2,5 indicando que a construção de partículas de Pt com tamanhos inferiores a 1,5 nm são possíveis em matrizes poliméricas, de forma fácil. Mas com certeza, o ataque químico com ácido sulfúrico (PA) na superfície do eletrodo Au-matriz-Pt foi o que despertou a maior curiosidade. Esse experimento foi realizado submergindo o eletrodo em H_2SO_4 (PA) por 1 hora e lavagem com H_2O de mill-Q. Após esse ataque, o eletrodo foi introduzido na célula eletroquímica, as varreduras anódicas nas mesmas condições do eletrodo antes e depois da ataque está mostrado na figura 10.

Figura 9: Varreduras anódicas em H_2ClO_4 (pH 2,0) a 50 mV.s^{-1} do eletrodo Au-matriz-Pt (—)antes e (---)depois do ataque químico com H_2SO_4 .

O aumento na carga de desorção de hidrogênio mostra que a relação 3:1 no processo de depósito/atividade mudou e a relação passou a ser aproximadamente 1:1. A lavagem com ácido sulfúrico aumentou a quantidade de átomos ativos com relação ao total de átomos. A razão deste aumento pode ser atribuída a uma limpeza de

resíduos orgânicos na superfície da platina, expondo mais os átomos superficiais e permitindo uma maior adsorção de hidrogênio ou alternativamente, durante o processo de ataque químico a matriz polimérica degrada-se completamente, pois a quitosana sofre hidrólise em meios fortemente ácidos [29, 31]. O fato de que, após o ataque químico, ainda se observar o sinal da platina indica que, pelo menos, uma boa parte da platina encontra-se depositada sobre o ouro, formando partículas muito pequenas. A relação de 1:1 entre os átomos ativos e depositados sugerem que as partículas são formadas de uma ou duas camadas, o que daria partículas com aproximadamente 0,5 nm de diâmetro.

Duas técnicas de sondagem superficial foram utilizadas para se determinar o tamanho das partículas e morfologia: (i) raios-x e (ii) STM. Essas duas técnicas não foram suficientemente sensíveis, a ponto de identificar diferenças entre o filme e o substrato. O STM não apresentou diferenças de contraste entre o Au, Au-matriz e Au-matriz-Pt. No caso do raios-x a técnica utilizada foi incidência de ângulo rasante em três amostras Au, Au-matriz-Pt e Au-matriz-Pt-Ru.

4.2 Voltametria Cíclica em meio ácido

Dois ciclos iniciais de varredura entre os potenciais de 0,0 e 0,9 V a 50mV.s^{-1} foram realizados no eletro Au-matriz-Pt. A partir daí o limite anódico foi expandido em 0,05 V e dois novos ciclos foram efetuados. Este procedimento foi adotado até que o limite de 1,2 V fosse atingido, mantendo-se fixo o ponto inicial de 0,0 V (ERH) para os intervalos de varredura. A sobreposição do segundo ciclo está apresentada na figura 10.

Figura 10: Variação da densidade de corrente com o potencial do eletrodo Au-matriz-Pt em HClO_4 (pH 2,0) a 50 mVs^{-1} entre o intervalos de potenciais $E_1 = 0,0$ e $E_2 = (0,9 + \Delta E) \text{ V}$

À medida que se avançou em direção a potenciais mais anódicos uma maior carga associada à desorção de hidrogênio foi observada. Esta variação pode ser explicada pelo maior acesso dos prótons aos sítios de Pt que antes estavam obliterados por polímeros ou óxidos, e que aparentemente tornou-se estável perto de 1,15 V (figura 11). Descontando-se os valores abaixo do potencial de carga zero (PZC) na varredura anódica, a carga associada à desorção de hidrogênio foi de $55 \mu\text{C}$. No caso de eletrodos de Pt temos que $210 \mu\text{C}$ equivalem a 1 cm^2 de área ativa. Isso equivale a $0,22 \text{ cm}^2$ de área ativa para desorção de hidrogênio no filme.

Figura 11: Relação de carga de desorção de hidrogênio com avanço dos potenciais anódicos

O filme também foi submetido a potenciais mais anódicos e um pico catódico na varredura negativa por volta de 1,2 V (ERH) foi identificado como sendo correspondente a redução do Au [35]. No limite superior positivo também apresentou uma aparente descarga de O_2 a partir de 1,3 V (ERH) e parte dessa carga pode estar sendo utilizada no processo de oxidação da matriz. A região de hidrogênio se manteve estabilizada durante as voltametrias com potenciais positivos de até 1,8 V (ERH). A comparação do eletrodo Au-matriz-Pt com os eletrodos maciços nas mesmas condições deixou clara a incorporação de Pt no filme polimérico. A figura 12 mostra a comparação entre os eletrodos Au-matriz-Pt, Au policristalino e Pt policristalina em $HClO_4$ (pH 2,0) com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .

Figura 12: Comparação do eletrodo Au-matriz-Pt aos eletrodos modelo de Pt e Au maciços em HClO₄ (pH 2,0) a 50 mV.s⁻¹.

A carga de desorção de hidrogênio da Pt polycristalina utilizada como modelo foi de 284 μC , isso equivale a 1,35 cm² de área ativa. A região de desorção de hidrogênio do eletrodo Au-matriz-Pt mostrou uma carga proporcional a 0,26 cm² de área ativa de Pt em 1 cm² de filme. Esta área corresponde a aproximadamente 10¹⁴ átomos de Pt aos quais o hidrogênio tem acesso. Esse valor tem o mesmo grau de magnitude quando comparado a superfícies de Pt com baixos índices de Muller, por exemplo, no caso da Pt (111) a densidade superficial é de 1,53.10¹⁵ átomos/cm² [1].

Outros ensaios foram propostos com finalidade de testar a reprodutibilidade e estabilidade do filme e observou-se que o sucesso de montagem dependia, em grande parte, dos reagentes serem preparados no mesmo dia. Também foi proposta a incorporação de Ru como segundo centro metálico. Os resultados referentes a essa deposição serão apresentados na próxima secção. Considerando que a partícula de Pt

esteja recoberta de quitosana também foram propostos ensaios de Pt policristalina contendo uma submonocamada de quitosana. O eletrodo Pt-quitosana foi comparado com Au-matriz-Pt, essa comparação de atividade será mostrado após os resultados da incorporação do Ru.

4.3 Incorporação do Ru como segundo centro metálico

O eletrodo Au-matriz-Pt recebeu, após as ciclagens, um depósito automontado de RuCl_4 (0,02 M) com tempo de montagem de 1 minuto e lavagem 30 segundos em HClO_4 (pH 2,0). Após o depósito o eletrodo Au-matriz-Pt- RuCl_3 foi introduzido na célula eletroquímica e polarizado em 0,05 V (ERH) por 20 segundos. A incorporação do segundo metal foi bem sucedida e pode ser evidenciado com as voltametrias cíclicas antes e depois do depósito, ver figura 13.

Figura 13: Voltametria cíclica do (—) Au-matriz-Pt e (---)Au-matriz-Pt-Ru em HClO_4 (pH 2,0) a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Quando comparado a monocristais de Pt(111) da literatura contendo depósitos de Ru espontâneo, o perfil voltamétrico foi bem semelhante ao perfil voltamétrico de eletrodos com grau de recobrimento de 63 % de Ru [36]. Este tipo de arquitetura PtRu é conhecida como “*core shield*”, onde um metal recobre outro. A maior carga no filme contendo Ru está associada à formação de espécies oxigenadas em potenciais relativamente mais baixos se comparados com Pt.

Procurando por indicativos que o Ru se deposite na Pt dois experimentos foram propostos. O primeiro relacionado ao depósito de Ru sobre Pt policristalina e o segundo com Ru depositado sobre Au-matriz-Pt modificada com potenciais anódicos. Nestes experimentos procuramos um indicativo de quanto Ru é depositado sobre a Pt policristalina nas mesmas condições de depósito do “*core shield*”, do eletrodo Au-matriz-Pt-Ru.

No primeiro experimento Pt policristalina recebeu o seguinte protocolo de montagem de Ru:

- 100 ciclos voltamétricos a 50 mV.s^{-1} entre os potenciais 0,05-1,5 V (ERH) na Pt policristalina;
- Depósito automontado, em potencial de circuito aberto, de RuCl_3 com uma solução de 0,02 M por 1 minuto e lavagem do eletrodo Pt- RuCl_3 por 30 segundos;
- Redução do $\text{RuCl}_{3,\text{ads}}$ no sistema eletroquímico.

A figura 14 mostra as voltametrias cíclicas da Pt policristalina antes e depois do depósito de RuCl_3 , entre os potenciais 0,05-0,8 V (ERH), em HClO_4 (pH 2,0) e velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1}

Figura 14: Voltametria cíclica da (—) Pt policristalina e (---) Pt-Ru em HClO_4 (pH 2,0) com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .

As maiores densidades de corrente entre os potenciais 0,4 - 0,8 V (ERH) está associado à formação de espécies oxigenadas sobre o Ru. A relação de carga de desorção de hidrogênio com a diferença de cargas no processo de desorção de hidrogênio antes e depois do depósito de Ru foi de $0,37 \mu\text{C}$. No caso do eletrodo Au-matriz-Pt-Ru essa relação foi negativa indicando que os valores de carga associados à formação de espécies oxigenadas no Ru, em potenciais relativamente mais positivos que a Pt, é maior que a carga de desorção de hidrogênio no eletrodo Au-matriz-Pt, ver figura 13.

No segundo experimento dois eletrodos de Au-matriz-Pt foram preparados e receberam, como mostrado na figura 10, diferentes limites anódicos na VC. O primeiro foi ciclado entre os intervalos de potenciais de 0,05 – 0,8 V (ERH) e o

segundo entre 0,05 – 1,2 V (ERH). Isso diferenciou os eletrodos de Au-matriz-Pt em dois tipos quanto à exposição da Pt a adsorção do hidrogênio. Após essa diferenciação na exposição da Pt, os filmes receberam um depósito automontado de RuCl_4 (0,02 M) por 1 minuto e lavagem por 30 segundos em HClO_4 (pH 2,0). Os eletrodos retornaram a célula eletroquímica e após a redução do Ru eles foram ciclados entre os potenciais 0,05-0,8 V (ERH). A sobreposição das VCs dos eletrodos está apontada na figura 15 evidencia a diferenciação entre os depósitos de Ru sobre os eletrodos de Au-matriz-Pt. Aparentemente o eletrodo de Pt exposta recebeu um maior depósito de Ru, mostrando que o Ru é ancorado diretamente na Pt.

Figura 15: Voltametria cíclica dos eletrodos de Au-matriz-Pt-Ru em HClO_4 (pH 2,0) a 50mV.s^{-1} : (—) Au-matriz-Pt ciclado entre os potenciais de 0,05-0,8 V e (---) Au-matriz-Pt ciclado entre os potenciais de 0,05-1,2 V.

A adsorção espontânea de átomos de Ru pode ser explicada em termos de reações envolvendo espécies aquo-complexas, entre elas $\text{RuO}[\text{H}_2\text{O}_4]^{2+}$, essas espécies são provenientes da decomposição do cloreto de rutênio em meio aquoso, fenômeno conhecido como hidrólise. Devido a solução de RuCl_4 ser do tipo “*fresh*” nós sugerimos para esse depósito uma adsorção direta dos Cl^- e Ru^{3+} sobre a Pt, uma reação formal para esse processo esta apresentado na equação 09 e também é defendida por Santos *et al*[37].

4.4 Pt policristalina contendo uma submonocamada de quitosana

Considerando que a atividade da partícula está intimamente ligada a matriz, pois o metal está recoberto de quitosana, foram propostos ensaios com Pt policristalina contendo um submonocamada de quitosana, onde a camada depositada de polímero não recobre 100 % de Pt. Antes de testarmos o depósito da submonocamada, o eletrodo de Pt maciço foi ciclado a 50 mV.s^{-1} na presença de traços de quitosana, 0,01 M. Isso possibilitou identificar um comportamento do tipo adsorção do polímero sobre a Pt nos momentos iniciais de adsorção. Observamos que a carga associada à desorção/adsorção de hidrogênio e formação de óxidos diminuíram. Os dados, da figura 16, permitem comparar as densidades de corrente da Pt policristalina na ausência e na presença de traços de quitosana (0,01 M).

Figura 16: Voltametria cíclica da Pt policristalina em (—) HClO_4 (pH 2,0) e (---) HClO_4 (pH 2,0) + 0,01 M quitosana a 50mV.s^{-1} .

A quitosana em solução não apresentou processos de transferência de carga nas varreduras positivas e negativas. Isso mostra que os grupos R-OH primários e secundários do polímero são suficientemente estáveis na presença da Pt polarizada nos intervalo de 0,05-1,5 V (ERH) em temperatura ambiente, assim como os grupos $-\text{NH}_2$.

O depósito de quitosana sobre a Pt foi feito através da técnica de automontagem da seguinte forma: após o condicionamento da superfície da Pt policristalina com VC, entre os potenciais 0,05 - 1,5 V, o eletrodo de Pt foi mergulhado em uma solução de quitosana ($1,3 \text{ g.L}^{-1}$) por 1 minuto e foi lavado por 30 segundos em HClO_4 (pH 2,0). O eletrodo Pt-quitosana foi recolocado na célula eletroquímica e recebeu vários ciclos entre a região de hidrogênio e o limite anódico

da DCE, o perfil voltamétrico obtido nesse intervalo foi comparado com o perfil do eletrodo antes do depósito no mesmo intervalo, ver figura 17.

Figura 17: Voltametria cíclica da (---)Pt policristalina e (—)Pt-quitosana a 50 mV.s^{-1} e HClO_4 (pH 2,0).

A presença da quitosana, sobre a Pt policristalina, não recobre totalmente o metal, por isso, a camada depositada está na forma de submonocamada e pode ser notada com a diferença de cargas da adsorção/desorção de hidrogênio e DCE na Pt antes e depois do depósito. Essa diminuição na carga de desorção hidrogênio equivale a 39 % de recobrimento da Pt pela quitosana, pois antes do depósito de quitosana a Pt policristalina possuía uma carga de desorção de hidrogênio igual a $185 \mu\text{C}$, com o depósito a carga passou a ser de $112 \mu\text{C}$.

Quando submetido a potenciais mais anódicos, por volta de $1,2 \text{ V}$ (ERH), o eletrodo Pt-quitosana apresentou o mesmo perfil voltamétrico da Pt policristalina. Essa igualdade nas voltametrias pode indicar a saída completa do filme da superfície,

mas essa hipótese foi descartada quando o eletrodo Pt-quitosana foi ciclado na presença de metanol em potenciais acima de 1,2 V (ERH). Se o filme tivesse saído, as voltametrias cíclicas da Pt e Pt-quitosana em metanol deveriam também ser as mesmas, mas não são. Na próxima secção veremos o metanol sofre uma grande diferenciação entre os intervalos 0,05 – 0,4 V e 0,78 – 1,2 V.

4.5 Estudos de eletroxidação de metanol

A oxidação total de metanol em soluções aquosas pode promover total conversão em CO₂, via desidrogenação acompanhada de transferência do oxigênio da água para o CO formando o CO₂, ou oxidação parcial, gerando folmaldeído e ácido fórmico. No caso do CO₂ e HCOOH a fonte de oxigênio é a água [5, 36, 38]. Para o caso da Pt (111) o que temos de mais atual são as medidas de FTIR *in-situ* acoplado a célula eletroquímica, em que as espécies adsorvidas podem ser monitoradas ao mesmo tempo em que a superfície é polarizada [38]. No campo das nanopartículas a técnica de detecção diferencial em linha de massa (DEMS) tem possibilitado um entendimento no mecanismo das reações com dependência do potencial, uma vez que os produtos voláteis são detectados e quantificados através de um detector de massa [39].

Como a oxidação de metanol necessita da transferência de oxigênio da água para o CO, a estratégia foi o desenvolvimento de superfícies que forneçam espécies oxigenadas em potenciais relativamente menos positivos, quando comparada a Pt. Isso causou uma corrida na direção de qual seria o segundo metal utilizado e como ele seria depositado. Considerando que se pode fazer qualquer combinação com os

átomos da tabela periódica, a corrida na direção do melhor catalisador tornou-se uma tarefa impossível de ser feita empiricamente. A saída foi o desenvolvimento de testes em série, que de forma eficiente e rápida, apontavam superfícies de resposta em função da atividade de diferentes relações atômicas na interface em diferentes eletrólitos [40]. Mesmo com tantas possibilidades, a estrutura PtRu continua sendo a mais aceita como a de melhor atividade ou modelo na eletroxidação do metanol. Petry et al. [4] mostraram que pequenas porcentagens de Ru sobre Pt causavam um aumento na atividade catalítica durante o processo de eletro-oxidação do metanol em 100 mV, de forma a provocar uma diminuição do sobre potencial de oxidação.

O eletrodo Au-matriz-Pt foi testado na presença de 0,1 M CH_3OH e comparado com Pt policristalina nas mesmas condições. O perfil voltamétrico do filme a 50 mV.s^{-1} indicou como início de oxidação o valor de 0,4 V. Se comparado ao início da oxidação do metanol na Pt policristalina, por volta de 0,3V, o filme apresentou um certo efeito catalítico, no sentido de provocar um decréscimo no sobrepotencial de oxidação do metanol em 100 mV, ver figura 18.

Figura 18: Varredura anódica da (---) Pt_{poli} e (—) Au-matriz-Pt em $HClO_4$ (pH 2,0) + CH_3OH 0,1 M a 50 mV.s^{-1} .

Os eletrodos de Pt policristalina e Au-matriz-Pt utilizados no ensaio de oxidação do metanol possuíam a mesma área geométrica de 1 cm^2 . Embora isso não cause problema nos efeitos catalíticos de deslocamento de sobrepotencial, a densidade de corrente deve ser corrigida para área ativa de Pt. Isso foi feito dividindo os valores de densidades de corrente obtidos pela área ativa, encontrada na desorção de hidrogênio da Pt policristalina ($1,35 \text{ cm}^2$) e Au-matriz-Pt ($0,22 \text{ cm}^2$). Essa mudança nos parâmetros para área ativa nos indicou que o filme tem densidades de corrente maiores que a Pt policristalina até 0,8 V, ver figura 19.

Figura 19: Varredura anódica da (---) Pt_{poli} e (—) Au-matriz-Pt em HClO_4 (pH 2,0) + CH_3OH 0,1 M a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ normalizadas pela área ativa.

O efeito catalítico pode ter sido ocasionado nos centros metálicos de tamanho nanométricos incorporados pela matriz, onde a reação deve sofrer efeitos eletrônicos das nanopartículas [1]. Partículas entre 2-5 nm de Pt já apontam esse efeito [2], mas a catálise pode também estar associada aos possíveis efeitos que a matriz pode causar no processo de oxidação do metanol [30].

Devido à falta de informação dos efeitos da quitosana no processo de oxidação do metanol, foi proposto um experimento como tentativa de explicar o efeito da quitosana nas partículas de Pt durante a eletro-oxidação do metanol: comparou-se as varreduras anódicas a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ do eletrodo Pt policristalina com e sem uma camada automontada de quitosana na presença de 0,1 M CH_3OH em HClO_4 (pH 2,0). Observamos um aumento na carga da região de desorção do hidrogênio, densidades de corrente aproximadamente iguais entre os potenciais 0,4 a 0,7 V e uma perda de atividade em potenciais superiores a 0,78 V na Pt, ver figura 20.

Figura 20: Varredura anódica da (---) Pt_{poli} e (—) Pt-quitosana em HClO₄ (pH 2,0) + CH₃OH 0,1 M a 50 mV.s⁻¹.

A maior carga de desorção de hidrogênio no eletrodo Pt-quitosana indica um número maior de sítios não envenenados por CO durante a eletro-oxidação. Aparentemente a reação está se dando por outro mecanismo ou gerando predominantemente produtos parcialmente oxidados, como folmaldeído ou ácido fórmico, que não geram CO adsorvido [41]. Uma explicação seria que a quitosana dificulta a formação de espécies fortemente adsorvidas na interface da Pt. Por outro lado a espécie ativa responsável pela oxidação do metanol perde sua característica em potenciais superiores a 0,78 V.

Assim como a Pt-quitosana, o filme Au-matriz-Pt também perde a atividade na oxidação do metanol por volta de 0,8 V na varredura anódica e volta a ter atividade durante a varredura catódica por volta de 0,6 V, quando é reduzida

formando os óxidos ativos outra vez. Esses potenciais coincidem com o par redox de Pt na voltametria cíclica do filme, ver figura 21.

Figura 21: Voltametria cíclica do eletrodo Au-matriz-Pt na presença (---) de metanol e na ausência (—) de metanol em HClO_4 (pH 2,0) com velocidade de 50 mV^{-1} .

Durante a oxidação do metanol, a Pt policristalina tem seus sites ativos ocupados por espécies intermediárias que competem com o hidrogênio, isso causa uma diminuição de 80 % na carga de desorção de hidrogênio. No filme a carga relacionada à desorção de hidrogênio na presença do metanol foi diminuída em 52%, mostrando um menor envenenamento quando a matriz orgânica está presente.

A reação de eletro-oxidação do metanol pode ser catalisada com a presença de Ru, devido ao efeito bifuncional. Para estudar o efeito do rutênio, o eletrodo Au-matriz-Pt recebeu depois das ciclagens um depósito automontado de RuCl_3 (0,02 M) por 1 minuto e lavagem por 30 segundos e após a redução do Ru em 0,05 V (ERH) ele foi testado em HClO_4 (pH 2,0) + 0,1 M CH_3OH . A comparação das voltametrias

cíclicas do eletrodo Au-matriz-Pt-Ru na presença e na ausência de metanol a 50 mV.s^{-1} está apresentado na figura 22.

Figura 22: Voltametria cíclica do eletrodo Au-matriz-Pt-Ru em (—) HClO_4 (pH 2,0) e (---) 0,1 M de metanol a 50 mV.s^{-1} .

O início de oxidação do metanol em 0,25 V (ERH) apresentou um deslocamento no sobrepotencial de 50 mV quando comparado ao eletrodo Au-matriz-Pt. Aparentemente o revestimento de Ru elevou o diâmetro médio das partículas, e a nova configuração não apresentou efeitos catalíticos, devido ao efeito de aumento de tamanho.

O eletrodo de Au maciço também foi testado na oxidação do metanol, pois a formação de gelo, sitio ativo, na superfície do Au (111) foi detectada entre os potenciais de 0,55 – 0,8 V (ERH) em HClO_4 [35]. Isso indica que uma possível colaboração do substrato de Au nas correntes durante as varreduras. Com o objetivo de evidenciar essa colaboração, o seguinte experimento eletroquímico foi proposto

na célula eletroquímica, com a seguinte configuração: eletrodo de trabalho Au policristalino, eletrodo de referência e contra eletrodo de Pt policristalina o eletrólito suporte foi HClO_4 (pH 2,0). O potenciostato foi programado a realizar 100 ciclos entre os potenciais 0,05 – 1,5 V (ERH) a 50 mV.s^{-1} . Depois da execução do programa, o eletrodo de trabalho foi retirado do sistema eletroquímico e recebeu um depósito automontado de quitosana ($1,3 \text{ g.L}^{-1}$) por 1 minuto, lavou-se o eletrodo Au-quitosana com HClO_4 (pH 2,0) por 30 segundos. O eletrodo foi retornado a célula eletroquímica e recebeu varredura cíclicas a 50 mV.S^{-1} entre os potenciais 0,05 - 1,2 V (ERH) na presença de metanol (0,1 M). Esse resultado foi comparado com as densidades de corrente obtidas sem a presença de quitosana e metanol no sistema, ver figura 23.

Figura 23: Varredura anódica dos eletrodos de (—) Au policristalino em HClO_4 (pH= 2,0), (---) Au-quitosana e Au policristalino em HClO_4 (pH = 2,0) + CH_3OH (0,1 M) a 50 mV.s^{-1} .

Com a diminuição das densidades de corrente durante a eletroxidação do metanol no Au-quitosana, temos um indicativo que os sítios de Au no eletrodo pouco colaboram com as densidades de correntes obtidas na eletroxidação de metanol no eletrodo Au-matriz-Pt ou Au-matriz-Pt-Ru.

4.7 Estudo da eletrooxidação de CO em meio ácido

Monóxido de carbono é uma simples molécula de um carbono que pode ser eletroquimicamente oxidada em baixa temperatura em potenciais por volta de 1 V (ERH) se tornando uma importante fonte de informação nos modelos aplicados a células a combustível nas ultimas décadas [42]. Um dos efeitos que a presença do CO causa a resposta de densidade de corrente da Pt em meio ácido é o bloqueio dos sítios de adsorção de hidrogênio entre os potenciais 0,05- 0,4 V (ERH) [43]. Na figura 24 temos a voltametria cíclica do eletrodo Au-matriz-Pt em HClO_4 (pH 2,0), e mostra como a região de adsorção/desorção de hidrogênio é modificada, quando saturamos o eletrólito com CO, através de um fluxo de 10 minutos do gás.

Figura 24: Voltametria cíclica do eletrodo Au-matriz-Pt na (---) presença e na (—) ausência de CO_{bulk} em HClO_4 (pH 2,0) com velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} .

O início de oxidação do CO_{bulk} no eletrodo Au-matriz-Pt ocorre por volta de $0,4 \text{ V}$ (ERH) e quando comparado a Pt policristalina nas mesmas condições observamos um decréscimo no sobrepotencial de oxidação do CO em 100 mV . Na figura 25 as densidades de corrente, normalizadas pela área de desorção de hidrogênio, dos eletrodos Au-matriz-Pt e Pt policristalina são comparadas nas mesmas condições de: CO_{bulk} em HClO_4 (pH 2,0) a 50 mV.s^{-1} .

Figura 25: Varredura catódica a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dos eletrodos de (---) Au-matriz-Pt e (—) Pt policristalina em HClO_4 (pH 2,0) saturado com CO. Com densidades de corrente normalizadas pela área de desorção de hidrogênio.

A superfície do Au modificada com polímeros e um pouco de Pt apresentou um aumento significativo nas densidades de corrente quando comparado a Pt policristalina, durante a eletrooxidação do CO em meio ácido. Os centros metálicos de alguma forma possuem uma maior atividade associada ao menor envenenamento da superfície pelo CO_{ads} .

A superfície ativa do eletrodo Au-matriz-Pt também foi medida através de um *stripping* de CO, em que uma camada de CO_{ads} sobre a superfície é oxidada durante uma varredura anódica. Esse ensaio foi proposto com os seguintes parâmetros: Após a montagem do eletrodo Au-matriz-Pt na célula eletroquímica este recebia 100 ciclos voltamétricos entre os potenciais de 0,05 – 1,5 V (ERH) a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em uma solução de HClO_4 (pH 2,0). O segundo passo foi a saturação do eletrólito com CO, através de

um fluxo de 10 minutos desse gás. O eletrodo contendo o filme foi polarizado em 0,2 V (ERH) durante 25 minutos. Durante esse tempo o eletrólito recebeu um fluxo de $N_{2, \text{gasoso}}$. Depois da polarização, o fluxo de N_2 foi cessado e o eletrodo recebeu dois ciclos de varredura a 20 mV.s^{-1} entre os potenciais de 0,05 – 1,2 V (ERH), a figura 26 mostra a sobreposição do primeiro e do segundo ciclo.

Figura 26: (---) Eletrooxidação da camada de CO_{ads} sobre o eletrodo Au-matriz-Pt durante o primeiro ciclo e o novo (—) perfil durante a segunda varredura a 20 mV.s^{-1} em $HClO_4$ (pH 2,0).

Carga de oxidação do CO_{ads} aparentemente está associada a dois processos, o primeiro por volta de 0,4 V (ERH) e o segundo entre os potenciais 0,8 – 1,2 V (ERH). Foi considerado como carga de oxidação da camada de CO sobre o eletrodo a soma desses dois processos, isso equivale a $150 \mu C$. Durante o processo de oxidação do CO_{ads} são necessários dois e^- para cada CO convertido em H_2O , por tanto a oxidação completa consumiu $4,67 \cdot 10^{14}$ átomos de CO. Esse valor é proporcional ao

numero de sítios de Pt aos quais o CO tem acesso no filme automontado durante a primeira varredura. Quando comparado à região de desorção de hidrogênio do segundo ciclo, observamos que o valor de carga é igual a $35,6 \mu C$ isso equivale a $2,22 \cdot 10^{14}$ átomos de Pt como sítios de adsorção/desorção de hidrogênio, a relação de cargas associadas aos processos de desorção de hidrogênio ($Q_{des,H}$) e strip de CO ($Q_{CO,strip}$) esta indicado na equação 10.

$$\Theta = \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{CO,strip}}{Q_{des,H}} \right) = 2,08 \text{ (eq. 10)}$$

A relação da equação 10 mostra que a compactação do CO na superfície do eletrodo Au-matriz-Pt no potencial 0,2 V (ERH) teria formado mais que uma camada de CO sobre os sites ativos. Como este fenômeno é pouco provável que aconteça à temperatura ambiente em meio líquido, a outra possibilidade é que a matriz teria mantido preso CO adsorvido após a remoção com N_2 . No caso de monocristais de Pt o strip de CO em meio ácido a relação igual a $\Theta = 0,8[1]$.

Após a eletroxidação de CO_{bulk} e CO_{ads} o perfil voltamétrico do filme foi comparado com o perfil voltamétrico obtido antes da introdução de CO no sistema. Aparentemente o filme passou a acumular mais carga durante os processos de varreduras catódicas e anódicas. A figura 27 compara os perfis voltamétricos, a 50 mVs^{-1} em $HClO_4$ (pH 2,0) antes e depois da introdução de CO no sistema.

Figura 27: Voltametrias cíclicas do eletrodo Au-matriz-Pt (—) antes de introdução do CO e (---) depois em HClO_4 (pH 2,0) a 50 mV.s^{-1} .

A diferença de carga na região de hidrogênio foi de $7 \mu\text{C}$, esse valor representa um aumento na área ativa de adsorção/desorção de hidrogênio de $0,033 \text{ cm}^2$. Provavelmente o CO tenha deslocado impurezas adsorvidas, provenientes de resíduos orgânicos dos filmes.

4.8 Estudo da RRO em meio ácido

A reação de redução de oxigênio (RRO) pode envolver múltiplos passos elementares envolvendo diferentes intermediários. O modelo mais comum para se explicar a RRO é o modelo simplificado de Wroblowa et al [1], que descreve os caminhos que a reação toma na interface de um metal. Na figura 28 podemos ver um fluxograma do caminho reacional:

Figura 28: Modelo simplificado de RRO sobre uma superfície metálica.

Baseado no esquema reacional, oxigênio molecular pode ser reduzido diretamente em H_2O com uma velocidade k_1 sem a formação do intermediário $\text{H}_2\text{O}_{2\text{ads}}$. Esse mecanismo é chamado de redução direta via 4 e^- . Para as etapas envolvendo $\text{H}_2\text{O}_{2\text{ads}}$ como intermediários, com uma constante k_2 , o caminho reacional envolve a redução em series de 2 e^- . O peróxido adsorvido pode ser reduzido, via eletroquímica, em água com uma constante de velocidade k_3 . Assim juntamente com k_2 formar uma serie de 4 e^- . Durante o processo de redução o peróxido também pode se decompor em $\text{O}_{2\text{ads}}$ na superfície do eletrodo (k_4) ou se dissolver no interior da solução (k_5).

No caso da atividade relacionada à redução de oxigênio molecular sobre Pt policristalina o processo se dá via 4 elétrons em serie [44], já o Au policristalino a redução ocorre através do mecanismo via 2 elétrons [45]. O Au policristalino também apresenta um sobrepotencial de redução de oxigênio de 0,15 mV, quando comparado a Pt policristalina que começa a ocorrer por volta de 0,9 V (ERH). Essas duas diferenças entre mecanismo e sobrepotencial na redução, possibilitou definir os eletrodos de Au como insatisfatório e Pt como excelente, na atividade de redução de oxigênio molecular. Assim a atividade do eletrodo Au-matriz-Pt obtida foi comparada às atividades dos eletrodos modelos nas mesmas condições, com o

seguinte procedimento em O_2 bulk: velocidade de varredura 1 mV.s^{-1} no sentido catódico, $HClO_4$ (pH 2,0) e fluxo contínuo de O_2 . As respostas das funções corrente obtidas da varredura catódica em estado quase estacionário esta apresentado na figura 29.

Figura 29: Varredura catódica para os eletrodos d e (—)Au-matriz-Pt, (---)Au policristalino e Pt policristalina em $HClO_4$ (pH 2,0) saturado com O_2 com velocidade de varredura de 1 mV.s^{-1} .

Quando comparado aos eletrodos modelos o filme apresentou atividade na redução de O_2 molecular, com início de redução em $0,95 \text{ V (ERH)}$. Os valores de densidade de corrente entre os eletrodos constituídos de Pt foram normalizados pela área de desorção de hidrogênio sobre a Pt. No caso da Pt utilizada a área ativa encontrada foi de $1,38 \text{ cm}^2$ e para o eletrodo Au-matriz-Pt foi igual a $0,1 \text{ cm}^2$. A figura 30 mostra a comparação entre os novos valores de densidade de corrente normalizada dos eletrodos de Pt policristalina e Au-matriz-Pt.

Figura 30: Varredura catódica normalizada da (—) Pt policristalina e (---) Au-matriz-Pt em HClO_4 (pH 2,0) saturado com O_2 a 1 mVs^{-1} .

Observando o comportamento das duas funções vemos que a Pt perde sua atividade no processo de redução por volta de 0,8 V (ERH), mas o filme não. O eletrodo Au-matriz-Pt parece que continua a redução mesmo em potenciais mais positivos. Uma demonstração que o sucesso de montagem do filme dependia das soluções serem do tipo *fresh*, recém preparadas, foi obtido através da comparação das densidades de corrente, obtidas na eletroredução de $\text{O}_{2,\text{bulk}}$ do eletrodo Au-matriz-Pt preparado com soluções tipo *fresh* e outro Au-matriz-Pt, utilizando polímeros degradados. O resultado da varredura linear dos eletrodos a 1 mV.s^{-1} em HClO_4 (pH 2,0) saturado com O_2 está mostrado figura 31.

Figura 31: Varredura linear catódica dos eletrodos (—) Au-matriz-Pt montado com polímeros degradados e (---)Au-matriz-Pt montado com soluções *fresh* em HClO_4 (pH 2,0) saturado de O_2 e velocidade de varredura de 1mV.s^{-1} .

Considerando que a Pt esteja ancora na superfície do Au, a reação de redução de oxigênio molecular só seria possível se a difusão das espécies H^+ , H_2O e O_2 ocorresse no filme. Esse fato, associado aos valores de densidades de corrente indicam que em potencias inferiores a 0,9 V (ERH) a reação ocorre sem limite difusional até 0,6 V (ERH), diferente do eletrodo Au-matriz-Pt (degradado) que começa em 0,8 V (ERH).

5. CONCLUSÃO

Consideramos um sucesso a obtenção dos filmes, isso do ponto de vista de sua reprodutibilidade. Diferente do que está apresentado na literatura, onde a obtenção de partículas próximas a 1 nm exige métodos caros e atmosferas controladas, nosso grupo fazia essas partículas em atmosferas não controladas. O sistema eletroquímico, mas uma vez, mostrou ser capaz de apontar resultados de superfícies que outras técnicas, como STM e raios-x, não foram sensíveis a ponto de inferir sobre a morfologia/tamanho das partículas nucleadas na matriz polimérica. Outro ponto interessante é grande densidade de corrente obtida na eletrooxidação das moléculas orgânicas, em comparação com Pt policristalina.

Este trabalho abre um campo interessante na pesquisa, pois aqui mostramos que é possível a obtenção de picopartículas de forma rápida e fácil.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. Marković, N. M.; Ross Jr, P. N.; *Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts*, Surface Science Reports, 45 (2002), p.117-229.
2. Vielstich W.; Whittingham, M. S.; *Fuel cells*, J. Electrochem. Soc., 43 (1971) 118.
3. Hansen, E. W.; Neurock, M.; *Modeling surface kinetics with first-principles-based molecular simulation*, Chemical Engineering Science, 54 (1999), 3411-3421.
4. Petry, O. A.; Podlovchenko, B. I.; Frumkin, A. N.; Lal, H.; *The behavior of platinized-platinum and platinum-ruthenium electrodes in methanol solutions*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 10 (1965), p.253-269.
5. Iwasita, T.; Hoster, H.; John-Anacker, A.; Lin, W. F.; Vielstich, W.; *Methanol oxidation on PtRu electrodes. Influence of surface structures and Pt-Ru atom distribution*, Langmuir, 16 (2000), p. 522-529.
6. Mallouk, T. E.; Smotkin, E. S.; *Combinatorial catalyst development methods*, Handbook of Fuel Cells – Fundamentals Technology and Application V.2 (2003), p. 334-347.
7. Andrew T. H.; Ralph E. W.; John W. W.; Wayne H.; Steven S.; Timothy S.; Narendra R.; *Increasing Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Effectiveness Through Sputter Deposition*, J. of the Electrochemical Society, 149(2002), A280-A287.
8. Fendler, J. H.; *Self-assemble nanostructured materials*, Chemical Material, 8 (1996), p. 1616-1624.
9. Hua, F.; Shi, J.; Lvov, Y.; Cui, T.; *Patterning of layer-by-layer self-assembled multiple types of nanoparticles thin films by lithographic technique*. Nano Letters, 2 (2002), 1219-1222.
10. Ticianelli, E. A.; Camara, G. A.; Santos, L. G. R. A.; *Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e redução de oxigênio*, Quimica Nova v. 28 n. 4 (2005), p.664-669.

11. Haizhen, H.; Yang, X.; *Chitosan mediated assembly of gold nanoparticles multilayer*, Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects 226 (2003), p.77-86.
12. Schroeder, A. H.; Kaufman F. B.; *The influence of polymer morphology on polymer film electrochemistry*, J. Electroanal. Chem 113 (1980), p.209-224.
13. Panchenkov G. M.; Lebedev V. P.; **Chemical Kinetics and Catalysis**. MIR Publishers Moscow, tradutor G. Leib, (1976) p.373.
14. Souza, José Pio Iúdice de. **Eletro-oxidação de methanol sobre eletrodepósitos de Pt, Rh, PtRh e Pt Ru. Um estudo de eletrocatalise usando as tecnicas de FTIR *in situ* e DEMS *on-line***. São Carlos, (1999), p.159. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
15. Stampfl C.; Ganduglia-Pirovano, M. V.; Reuter, K.; Scheffler, M.; *Catalysis and corrosion: the theoretical surface-science context*, Surface Science 500 (2002), p.368-394.
16. Sinfelt J. H.; *Role de surface science in catalysis*, Surface Science 500 (2002), p.923-946.
17. Christoffersen, E.; Liu, P.; Ruban, A.; Skriver, H. L.; Norskov, J. K.; *Anode material for low-temperature fuel cells: A density functional theory study*, Journal of Catalysis 199 (2001), p.123-131.
18. Henderson M. A.; *The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited*, Surface Science Reports 46 (2002), p.1-308.
19. Skoog D. A.; Holler F. J.; Nieman T.; **Análise Instrumental**; Editora Bookman (2002).
20. Hamann C. H.; Hamnett A.; Vielstich W.; **Electrochemistry**; Wiley-VCH; (2007).
21. Ticianelli E. A.; Gonzalez E. R.; **Eletroquímica**; Edusp, (1998).
22. Codognoto, L.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A.; *Square wave voltammetry on boron-doped diamond electrodes for analytical determinations*; Dinamond and Related Materials 11 (2002), p.1670-1675.
23. Angerstein-Kolowska H.; Conway B. E.; Sharp W. B. A.; *The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces*; Electroanalytical Chemistry and Interfacial Eletrochemistry, 43 (1973), p. 9-36.

24. Trassatti, S.; *Eletrocatalysis: understanding the success of DSA[®]*, *Electrochimica Acta* 45 (2000), p.2377-2385.
25. Iwasita, T.; *Fuel cells: Spectroscopic studies in the electrocatalysis of alcohol oxidation*, *J. Braz. Chem. Soc.* V. 13 n. 14 (2002), p.401-409.
26. 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 (2002), p.9825-9830.
27. Batista, E. A.; Iwasita, T.; Vielstich, W.; *Mechanism of stationary bulk CO oxidation on Pt(111) electrodes*, *J. Phys. Chem. B* 106 (2004), p.14216-14222.
28. Iwasita, T.; Xia, X.; *Adsorption of water at Pt(111) electrodes in HClO₄ solutions. The potential of zero charge*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 411 (1996), p.95-102.
29. Ulman, A.; *Formation and structure of self-assembled monolayers*, *Chem. Rev.* 96 (1996), p.1533-1554.
30. Fahlman, M.; Salaneck, W. R.; *Surface and interface in polymer-based electronics*, *Surface Science* 500 (2002), p.904-922.
31. Roberta S.; **Estudos de obtenção, purificação e caracterização de Quitosana**; Dissertação (Mestrado), USP (1998).
32. Cogo L.C.; Batisti M. V.; Pereira-da-Silva M. A.; Oliveira Jr O. N.; Nart F. C.; Huguenin F.; *Layer-by-layer films of chitosan, poly(vinyl sulfonic acid), and platinum for methanol electrooxidation and oxygen electroreduction*; *Juornal Power Sources* 158 (2006); p.160-163.
33. Ye, X.; Yang, Q.; Wang, Y.; Li, N.; *Eletrochemical behaviour of gold, silver, platinum and palladium on the glass carbon electrode modified by chitosan and its application*, *Talanta* 47 (1998), p.1099-1106.

34. Benfield, R. E.; *Mean coordination numbers and non-metal-metal transition in clusters*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88 (1992), p.1107-1110.
35. Ataka K.; Yotsuyanagi T.; Osawa M.; *Potencial-Dependent reorientation of water molecules at an electrode/electrolyte interface studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy*; J. Phys. Chem., 100 (1996), p.10664-10672.
36. Iwasita T.; Hoster H.; Jhon-Anacker A.; Lin W. F.; Vielstich W.; *Methanol oxidation on PtRu electrodes. Influence of surface structure and Pt-Ru atom distribution*; Langmuir 16 (2000); p.522-529.
37. Santos M. C.; Cogo L.; Tanimoto S. T.; Calegari M. L.; Bulhões L. S. O.; *Nanogravimetric investigation of the charging processes on ruthenium oxide thin films and their effect on methanol oxidation*; Applied Surface Science 253 (2006); p.1817-1822.
38. Iwasita T.; *Fuel cells: Spectroscopic studies in the electrocatalysis of alcohol oxidation*; J. Braz. Soc. v13 n°04 (2002); p.401-409.
39. Souza J. P. I.; Queiroz S. L.; Nart F. C.; *Uso de espectroscopia de massa em medidas eletroquímicas – A técnica de DEMS*; Química Nova v.23 n°03 (2000); p.384-391.
40. Mallouk T. E.; Smotkin E. S.; *Combinatorial catalyst development methods*; Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Application v2 part.3 (2003), p.334-347.
41. Xia X. H.; Iwasita T.; Ge F.; Vielstich; *Structural effects reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum*; Electrochimica Acta v41 n°05 (1996); p.711-718.
42. Freund H.-J.; Roberts M. W.; *Surface chemistry of carbon dioxide*; Surface Science Reports 25 (1996); p.225-273.

43. Batista E. A.; Iwasita T.; Vielstich W.; *Mechanism of stationary bulk CO oxidation on Pt(111) electrodes*; J. Phy. Chem. B. v108 (2004); p.14216-14222.
44. Wroblowa H. S.; Yen-Chi-Pan; Razumney G.; *Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion*; Journal of Electroanalytical Chemistry v.69 (1976); p.195-201.
45. El-Deab M. S.; Sotomura T.; Ohsaka T.; *Oxygen reduction at electrochemically deposited cristallographically oriented Au(100)-like gold nanoparticles*; Eletrochemistry Communication v.7 (2005); p.29-34.