UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E FÍSICA MOLECULAR

“Estudos da eletroquímica do diamante dopado com boro e da sua superfície modificada com catalisadores para a oxidação de metanol e etanol”

Giancarlo Richard Salazar Banda

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências (Físico-Química).

Orientador: *Prof. Dr. Luis Alberto Avaca*

São Carlos
2006

Giancarlo Richard Salazar Banda

“Estudos da eletroquímica do diamante dopado com boro e da sua superfície modificada com catalisadores para a oxidação de metanol e etanol”

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências (Físico-Química).

Orientador: *Prof. Dr. Luis Alberto Avaca*

**São Carlos
2006**

À Katlin e à Katherine, com todo amor e carinho.

Aos meus pais, Carlos e Olga.

À Deus.

AGRADECIMENTOS

- ✓ Ao Prof. Dr. Luis Alberto Avaca, por todos estes anos de amizade, pelo apoio incondicional, pela orientação e por ter participado efetivamente na minha formação.
- ✓ Ao Prof. Dr. Sérgio Antonio Spínola Machado, pela amizade e pela transmissão de conhecimentos durante todos estes anos.
- ✓ Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo, pela amizade.
- ✓ Ao Prof. Dr. Romeu Cardoso Rocha Filho, pela amizade e pela preciosa contribuição a este trabalho.
- ✓ Ao João Tiengo, pela presteza em ajudar sempre que necessário, fazendo com que tudo funcione no laboratório e pela grande amizade.
- ✓ Ao Dr. Hugo Barbosa Suffredini, pela grande amizade, pela paciência e por ter me guiado no trabalho do laboratório desde a minha chegada ao mesmo.
- ✓ Aos Drs. Marcelo L. Calegaro, Mauro C. dos Santos e Djenaine de Souza pelas discussões e pela amizade.
- ✓ À Dra. Sonia T. Tanimoto, pelas imagens de AFM.
- ✓ Aos meus pais, Carlos e Olga, pelo amor, paciência e excelente exemplo que sempre me brindaram, permitindo que eu este defendendo esta tese.
- ✓ Aos meus irmãos, Howard e Brayan.
- ✓ Aos amigos do GMEME; André, Hugo, Lúdia, Robson, Murilo, Renata, Andréia, Sônia, Josiane, Marisa, Claudia Breda, Claudia Razzino, Andressa, Gustavo, Michele, Mariráh, Raquel, Rafael, Marcela, Valber e Silmar.
- ✓ À Adriana e ao Leonardo, pela amizade e pela gratificante colaboração.
- ✓ À Silvia e à Andréia, da Seção de Pós-Graduação, pela dedicação e eficiência.
- ✓ À Deus por todos os momentos da minha vida
- ✓ À CAPES, pela bolsa de doutorado.
- ✓ À USP e ao IQSC, pela excelente infra-estrutura.
- ✓ À minha esposa Katlin Ivon Barrios Eguiluz, pelo amor incondicional, extremada paciência, compreensão, companheirismo, apoio e grande ajuda na realização desta tese.
- ✓ À minha filha Katherine, pela grande alegria e felicidade que me brinda com o seu amor, me fazendo mais forte para continuar vivendo e trabalhando.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS.....	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XV
CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO	1
I.1. O Diamante Dopado com Boro.....	1
I.2. Processos Eletroquímicos sobre o Diamante	3
I.3. O Método Sol-gel'	8
I.4. Modificações Superficiais Diretas do DDB para uso em Eletrocatalise.....	10
I.5. Modificações Superficiais Indiretas	14
I.6. A Oxidação de Álcoois.....	15
CAPÍTULO II: OBJETIVOS	21
CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
III.1. Materiais.....	23
III.1.1. Eletrodos	23
III.1.2. Células Eletroquímicas	24
III.1.2.1. Célula Usada nos Estudos Eletroquímicos Fundamentais e com os Eletrodos Modificados Diretamente	24
III.1.2.2. Célula Usada nos Estudos com o Diamante Modificado Indiretamente	26
III.1.3. Soluções de Trabalho	27
III.1.4. Equipamentos e Softwares Utilizados.....	29
III.2. Métodos	30
III.2.1. Estudos das Propriedades Eletroquímicas do DDB	30
III.2.2. Modificações Superficiais Diretas	32
III.2.2.1. Preparação das Soluções Precursoras e Aplicação	32
III.2.2.2. Preparação da Superfície e Estudo da Estabilidade dos Compósitos	32
III.2.2.3. Caracterização e Estudos da Atividade Eletrocatalítica dos Eletrodos Modificados Diretamente	33
III.2.3. Modificações Superficiais Indiretas.....	34
III.2.3.1. Preparação dos Compósitos de Pó de Carbono Modificados	35
III.2.3.2. Fixação dos Compósitos em Suporte de Diamante	36
III.2.3.3. Caracterização e Estudos da Atividade Eletrocatalítica dos Compósitos	36
III.2.4. Diamante Dopado com Boro em Pó	37

III.2.4.1. Preparação do DDB em Pó.....	37
III.2.4.2. Preparação do Compósito de Pó de DDB Modificado e Fixação dos Compósitos em Suporte de Diamante	37
CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
IV.1. Estudos das Propriedades Eletroquímicas Fundamentais do Diamante	39
IV.1.1. Estudos Iniciais.....	39
IV.1.2. Dependência do Estado da Superfície com o Tempo	50
IV.1.3. Degradação Superficial do Eletrodo de DDB e Dependência das Propriedades Eletroquímicas com o Nível de Dopagem	58
IV.2. Modificações Diretas da Superfície do DDB	70
IV.2.1. Estabilidade dos depósitos.....	70
IV.2.2. Eletrodos de DDB Modificados Diretamente com Pt e Óxidos Metálicos de Ru e Rh..	76
IV.2.2.1. Caracterização por Difratomia de raios X.....	76
IV.2.2.2. Caracterização por MEV, AFM e EDX	78
IV.2.2.2. Caracterização Eletroquímica.....	82
IV.2.2.3. Oxidação Eletroquímica de Metanol e Etanol.....	86
IV.3. Modificações Indiretas da Superfície do DDB	97
IV.3.1. Caracterização Física dos Pós Modificados.....	98
IV.3.1.1. Catalisadores Binários	98
IV.3.1.2. Catalisadores Ternários	102
IV.3.1.3. Catalisadores Quaternários.....	105
IV.3.2. Estudos Eletroquímicos	108
IV.3.2.1. Eletrodos com Catalisadores Binários.....	110
a) Compósito Pt-Ru/C	111
b) Compósito Pt-Ir/C.....	112
c) Compósito Pt-Rh/C	114
d) Compósito Pt-MoO _x /C.....	115
e) Compósito Pt-PbO _x /C	117
f) Compósito Pt-TaO _x /C.....	118
IV.3.2.2. Eletrodos com Catalisadores Ternários	120
IV.3.2.3. Eletrodos com Catalisadores Quaternários.....	122
a) Catalisadores do tipo Pt-Ru-TaO _x -M (M = Ir, PbO _x e MoO _x)	122
b) Catalisadores do tipo Pt-Ru-PbO _x -M (M = Ir e Rh)	125
b) Catalisador Pt-Ru-MoO _x -Ir.....	127
IV.3.3. Medidas Comparativas	128
IV.3.3.1. Oxidação Eletroquímica de Metanol	129
IV.3.3.2. Oxidação Eletroquímica de Etanol.....	133
IV.4. Pó de Diamante Dopado com Boro	136
IV.4.1. Caracterização Física	137
IV.4.2. Estudos Eletroquímicos	140
CONCLUSÕES	144
TRABALHOS FUTUROS.....	148
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	150

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma-resumo das técnicas de deposição adotadas neste projeto	15
Figura 2 - Fotografias mostrando a montagem da cela eletroquímica: (a) peças da cela, adaptador e eletrodo de DDB, (b) eletrodo de DDB sendo colocado no adaptador, (c) Fixação do eletrodo de DDB no adaptador por meio de um O-ring, (d) Colocação do adaptador na cela de vidro, (e) adaptador e cela de vidro, ambos montados, (f) cela montada e em operação contendo os eletrodos de trabalho, referencia e auxiliar e a entrada de gases.	25
Figura 3 - Representação esquemática da célula eletroquímica para três eletrodos, sendo constituída por: (1) Eletrodo Auxiliar, (2) Eletrodo de Referência, (3) Eletrodo de Trabalho, (4) Entrada e (5) Saída de Gases.	26
Figura 4 - (A) Eletrodo de DDB utilizado como substrato para as modificações indiretas e (B) uma quantidade de pó catalisado depositada sobre a superfície do DDB	27
Figura 5 –Efeito do tipo de pré-tratamento realizado, sobre a janela eletroquímica de potencial apresentada por eletrodos de DDB com 800 ppm de boro em solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 registradas a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Experimentos realizadas sobre um eletrodo como recebido, e sobre amostras depois de 30 min de pré-tratamentos: anódico (3,0 V), catódico (-3,0 V) e térmico (400 °C), usando celas de: (A) um compartimento e (B) dois compartimentos e contra eletrodo de DDB.....	40
Figura 6 - Efeito do tipo de pré-tratamento na resposta eletroquímica apresentada por eletrodos de DDB com 800 ppm de boro em solução aquosa $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Experimentos realizados sobre um eletrodo como recebido, e sobre amostras após 30 min de pré-tratamentos: anódico (3,0 V), catódico (-3,0 V) e térmico (400 °C). Inclui-se a resposta do branco para o eletrodo pré-tratado catodicamente. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	42
Figura 7 - Efeito do tempo de pré-tratamento catódico na janela eletroquímica de potencial apresentada por eletrodos de DDB com 800 ppm de boro em solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Experimentos realizados sobre um eletrodo como recebido e sobre outras amostras da mesma composição depois de pré-tratamento catódico a -3,0 V usando diferentes tempos (t_{pc} = tempo de pré-tratamento catódico). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$	43
Figura 8 - Efeito do tempo de pré-tratamento catódico na resposta eletroquímica apresentada por eletrodos de DDB com 800 ppm de boro em solução aquosa $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , registradas a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Experimentos realizados sobre um eletrodo como recebido e sobre outras amostras da mesma composição após pré-tratamento catódico a -3,0 V usando diferentes tempos (t_{pc}).	44
Figura 9 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) obtidos sobre um eletrodo de DDB com 800 ppm de boro após pré-tratamento catódico a -3,0 V por 30 min, em solução aquosa $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , registrados usando distintas velocidades de varredura (indicadas na figura).	45
Figura 10 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) obtidos usando o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, sobre um eletrodo de DDB com 800 ppm de boro, depois de pré-tratamento anódico a 3,0 V por 30 min, em solução aquosa $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , registrados usando distintas velocidades de varredura (indicadas na figura).....	46

Figura 11 – (A) Gráfico da variação do potencial de pico anódico (E_{pa}) em função da velocidade de varredura (v) e (B) Gráfico da variação da corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da velocidade de varredura (v), realizados usando o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 1,0 mmol L ⁻¹ em 0,5 mol L ⁻¹ de H_2SO_4 , sobre um eletrodo de DDB com 800 ppm de boro: como recebido (estrelas vermelhas), após pré-tratamento catódico a -3,0 V por 30 min (quadrados pretos) e após pré-tratamento anódico a 3,0 V por 30 min (esferas azuis), referentes às Figuras 9 e 10.....	47
Figura 12- Gráfico do logaritmo da corrente de pico anódico (I_{pa}) em função do logaritmo da velocidade de varredura (v), referente às Figuras 9 e 10.	48
Figura 13 - Espectros de Raman obtidos sobre um eletrodo de DDB com 800 ppm de boro, como recebido (a) e após pré-tratamento catódico (-3 V, 30 min) (b). Excitação de 514 nm.....	49
Figura 14 – (A) Valores de ΔE_p observados para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ (1,0 mmol L ⁻¹ em H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹) em função do tempo de exposição ao ar, medidos sobre eletrodos de DDB com 800 ppm de boro após pré-tratamento catódico a -3,0 V durante: 3 min (●) e 30 min (◆), (B) Continuação do estudo até 100 dias. $v = 50$ mV s ⁻¹	51
Figura 15 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) obtidos usando o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (1,0 mmol L ⁻¹ em H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹) em função do tempo de exposição ao ar, medidos sobre um eletrodo de DDB com 800 ppm de boro logo após pré-tratamento catódico a -3,0 V durante 30 min e a diferentes tempos de estocagem do eletrodo nas condições atmosféricas (t_{dp} = tempo depois da polarização), como indicado na figura. $v = 50$ mV s ⁻¹	52
Figura 16 - Espectro de XPS registrado na superfície do eletrodo de DDB logo após pré-tratamento catódico a -3,0 V durante 30 min.	53
Figura 17 - Deconvolução do pico relativo às ligações do carbono C 1s, obtido no espectro de XPS, registrado na superfície do eletrodo de DDB após um mês de ter sido pré-tratado catodicamente a -3,0 V durante 30 min.	54
Figura 18 - Efeito da exposição ao ar no ΔE_p do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$, medidos sobre eletrodos de DDB pré-tratados catodicamente (-3,0 V por 30 min) com diversos níveis de dopagem, como indicado na figura. Dados obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos registrados em uma solução aquosa 1,0 mmol L ⁻¹ de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0,5 mol L ⁻¹ de H_2SO_4 a $v = 50$ mV s ⁻¹	57
Figura 19 - Microfotografias obtidas por MEV com ampliação de 40000 vezes, realizadas sobre distintas superfícies de eletrodos de DDB com 800 ppm de boro: como recebido, depois de 30 min de polarização catódica em meio ácido a -3,0 V (~ -600 C cm ⁻²), depois de 180 min de polarização a -3,0 V (~ -6000 C cm ⁻²) e depois de polarização galvanostática em etapas de -600 C cm ⁻² usando 1 A cm ⁻² , até passar uma densidade de carga de - 14000 C cm ⁻²	60
Figura 20 – (A) Polarizações catódicas comparativas do eletrodo de DDB com 800 ppm de boro, a -3,0 V durante 30 min em solução de H_2SO_4 0,5 mol L ⁻¹ . Numero de polarização: 1 ^a (preto), 2 ^a (vermelho), 3 ^a (amarelo), 4 ^a (verde), 9 ^a (azul) e 12 ^a (lilás), (B) densidade de carga determinada durante cada polarização usando a área geométrica do eletrodo.	62
Figura 21 – Diagramas de Tafel realizados em estado estacionário (modo potenciostático) para a reação de desprendimento hidrogênio, realizada sobre eletrodos de DDB polarizados catodicamente a -3,0 V por 10 min e com diferentes níveis dopagem: (●) 300 ppm, (■) 800 ppm, (▼) 2000 ppm, (▲) 8000 ppm e	

(★) 800 ppm depois de passar - 14000 C cm ⁻² . Solução aquosa 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ .	63
Figura 22 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) obtidos usando o par redox Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} (1,0 mmol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹), medidos sobre eletrodos de DDB com distintas dopagens e sobre um eletrodo com 800 ppm erosionado pela passagem de - 14000 C cm ⁻² , todos eles polarizados catodicamente a -3,0 V por 10 min antes das medidas. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.	65
Figura 23 - Voltamogramas cíclicos (primeiro ciclo) obtidos usando o par redox Fe(CN) ₆ ^{3-/4-} (1,0 mmol L ⁻¹ em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹), medidos sobre o eletrodo de DDB com 800 ppm de boro que foi erosionado pela passagem de -14000 C cm ⁻² . Eletrodo polarizado anodicamente passando 10 C cm ⁻² (curva azul) e polarizado catodicamente -10 C cm ⁻² (curva preta) ambos usando $\pm 1 \text{ A cm}^{-2}$. $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$.	66
Figura 24 - Efeito do nível de dopagem na janela eletroquímica de potencial apresentada por eletrodos de DDB como recebidos em uma solução aquosa 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , registradas a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.	70
Figura 25 - Voltametrias cíclicas (estado estacionário) realizadas sobre a superfície do eletrodo de DDB com 800 ppm de boro sem modificação (linha preta) e após modificação com clusters de Pt (linha vermelha) em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$).	71
Figura 26 – Micrografias obtidas por MEV sobre a superfície do eletrodo de Pt/DDB preparado pelo método Sol-gel, usando duas ampliações: (A) 1000 vezes e (B) 20000 vezes.	72
Figura 27 - Voltametrias cíclicas comparativas entre o segundo (pontos vermelhos) e depois de 1000 ciclos de varredura (linhas pretas), em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , registrados sobre os eletrodos de Pt/DDB preparados depois de: pré-tratamento catódico (A), pré-tratamento térmico (B) e pré-tratamento térmico mais a posterior deposição de um filme de Nafion [®] sobre a superfície (C). Os gráficos inseridos são ampliações da região de desorção de hidrogênio para cada caso. $v = 500 \text{ mV s}^{-1}$.	74
Figura 28 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação de etanol, obtidos sobre um eletrodo de Pt/DDB em solução 0,5 mol L ⁻¹ de etanol + 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ . Curvas mostradas: 2º ciclo (linha preta), depois de 4 horas de eletrólise contínua a 650 mV vs. HESS (linha vermelha) e depois de 1000 ciclos adicionais a 500 mV s ⁻¹ (linha azul). A Figura em destaque apresenta uma amplificação da região do 1º pico. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	75
Figura 29 – Difrátogramas de raios X, obtidos por varredura contínua em baixo ângulo, sobre os eletrodos de Pt/DDB, Pt-RuO ₂ /DDB e Pt-RuO ₂ -RhO ₂ /DDB.	77
Figura 30 – Micrografias obtidas por MEV sobre as superfícies dos eletrodos de BDB, Pt/DDB, Pt-RuO ₂ /DDB e Pt-RuO ₂ -RhO ₂ /DDB.	79
Figura 31 - Espectros de EDX obtidos sobre as superfícies dos eletrodos de Pt/DDB, Pt-RuO ₂ /DDB e Pt-RuO ₂ -RhO ₂ /DDB.	79
Figura 32 - Mapeamento elementar por EDX realizado sobre o eletrodo Pt-RuO ₂ -RhO ₂ /DDB mostrando a distribuição dos diferentes componentes na mesma região da superfície.	80
Figura 33 – Imagens obtidas por AFM (50 µm x 50 µm) no modo contato sobre as superfícies dos eletrodos de DDB, Pt/DDB, Pt-RuO ₂ /DDB e Pt-RuO ₂ -RhO ₂ /DDB.	81
Figura 34 – Voltamogramas cíclicos comparativos (primeiro ciclo) obtidos em solução aquosa $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de K ₄ [Fe(CN) ₆] + 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , usados para estimar as áreas eletroativas dos eletrodos modificados. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.	83

Figura 35 – Voltamogramas cíclicos de estado estacionário realizados em solução aquosa 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ sobre os eletrodos de DDB (A), Pt/DDB (B), Pt-RuO ₂ /DDB (C) e Pt-RuO ₂ -RhO ₂ /DDB (D). $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$	85
Figura 36 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ dissolvido em solução aquosa 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , registrados sobre os eletrodos de Pt-RuO ₂ -RhO ₂ /DDB (linha preta), Pt-RuO ₂ /DDB (linha azul) e Pt/DDB (linha vermelha). $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$	86
Figura 37 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de etanol 0,5 mol L ⁻¹ dissolvido em solução aquosa 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , registrados sobre os eletrodos de Pt-RuO ₂ -RhO ₂ /DDB (linha preta), Pt-RuO ₂ /DDB (linha azul) e Pt/DDB (linha vermelha). $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$	87
Figura 38 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (curva vermelha) e etanol (curva azul), ambos 0,5 mol L ⁻¹ dissolvidos em solução aquosa 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , registrados sobre um eletrodo de DDB com 800 ppm de boro não modificado. Apresenta-se também a corrente de fundo apresentada pelo eletrodo na solução ácida. $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$	91
Figura 39 - Curvas de polarização em estado estacionário representadas como diagramas de Tafel, para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ dissolvido em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , registradas sobre os eletrodos de Pt/DDB (quadrados vermelhos), Pt-RuO ₂ /DDB (esferas azuis) e Pt-RuO ₂ -RhO ₂ /DDB (triângulos pretos).....	92
Figura 40 - Curvas de polarização em estado estacionário representadas como diagramas de Tafel, para a oxidação eletroquímica de etanol 0,5 mol L ⁻¹ dissolvido em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ , registradas sobre os eletrodos de Pt/DDB (quadrados vermelhos), Pt-RuO ₂ /DDB (esferas azuis) e Pt-RuO ₂ -RhO ₂ /DDB (triângulos pretos).....	94
Figura 41 – (A) Decaimento da densidade de corrente medida a um potencial fixo de 0,55 V vs. HESS, para a reação de oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ (M, linhas sólidas) e de etanol 0,5 mol L ⁻¹ (E, linhas pontilhadas) dissolvidos em solução aquosa 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ e registrados sobre os eletrodos de Pt/DDB (linhas vermelhas), Pt-RuO ₂ /DDB (linhas azuis) e Pt-RuO ₂ -RhO ₂ /DDB (linhas pretas), (B) Densidade de carga vs. $t^{1/2}$ plotados para os mesmos experimentos.	95
Figura 42 - Difrátogramas de raios-X obtidos sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores binários. Radiação CuK α , método de varredura contínua. As linhas verticais vermelhas correspondem à posição dos picos da Pt policristalina pura.	99
Figura 43 – Estudos realizados por energia dispersiva de raios-X sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores binários.....	101
Figura 44 - Difrátogramas de raios-X obtidos sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores ternários. Radiação CuK α , método de varredura contínua. As linhas verticais vermelhas correspondem à posição dos picos da Pt policristalina pura.	103
Figura 45 – Estudos realizados por energia dispersiva de raios-X sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores ternários.	104
Figura 46 - Difrátogramas de raios-X obtidos sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores quaternários. Radiação CuK α , método de varredura contínua.	106
Figura 47 – Estudos realizados por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores binários.	107

Figura 48 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos 0,5 mol L ⁻¹) em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre o eletrodo Pt/C/DDB a v= 10 mV s ⁻¹ e perfil voltamétrico do eletrodo no eletrólito de suporte a v= 50 mV s ⁻¹	109
Figura 49 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos 0,5 mol L ⁻¹) em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre o eletrodo Pt-Ru/C/DDB a v= 10 mV s ⁻¹ e perfil voltamétrico do eletrodo no eletrólito de suporte a v= 50 mV s ⁻¹	111
Figura 50 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos 0,5 mol L ⁻¹) em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre o eletrodo Pt-Ir/C/DDB a v= 10 mV s ⁻¹ e perfil voltamétrico do eletrodo no eletrólito de suporte a v= 50 mV s ⁻¹	113
Figura 51 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos 0,5 mol L ⁻¹) em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre o eletrodo Pt-Rh/C/DDB a v= 10 mV s ⁻¹ e perfil voltamétrico do eletrodo no eletrólito de suporte a v= 50 mV s ⁻¹	115
Figura 52 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos 0,5 mol L ⁻¹) em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre o eletrodo Pt-MoO _x /C/DDB a v= 10 mV s ⁻¹ e perfil voltamétrico do eletrodo no eletrólito de suporte a v= 50 mV s ⁻¹	116
Figura 53 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos 0,5 mol L ⁻¹) em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre o eletrodo Pt-PbO _x /C/DDB a v= 10 mV s ⁻¹ e perfil voltamétrico do eletrodo no eletrólito de suporte a v= 50 mV s ⁻¹	117
Figura 54 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos 0,5 mol L ⁻¹) em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre o eletrodo Pt-TaO _x /C/DDB a v= 10 mV s ⁻¹ e perfil voltamétrico do eletrodo no eletrólito de suporte a v= 50 mV s ⁻¹	119
Figura 55 - Voltamograma cíclico (segundo ciclo) obtido em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) realizado sobre o eletrodo Pt-TaO _x /C/DDB a v= 50 mV s ⁻¹	119
Figura 56 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos 0,5 mol L ⁻¹) em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre os eletrodos Pt-Ru-Rh/C/DDB, Pt-Ru-MoO _x /C/DDB e Pt-Ru-TaO _x /C/DDB a v= 10 mV s ⁻¹ e perfis voltamétricos dos eletrodos no eletrólito de suporte a v= 50 mV s ⁻¹	121
Figura 57 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos 0,5 mol L ⁻¹) em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹), realizados sobre os eletrodos Pt-Ru-TaO _x -Ir/C/DDB, Pt-Ru-TaO _x -PbO _x /C/DDB e Pt-Ru-TaO _x -MoO _x /C/DDB a v= 10 mV s ⁻¹ e perfis voltamétricos dos eletrodos no eletrólito de suporte a v= 50 mV s ⁻¹	124
Figura 58 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos 0,5 mol L ⁻¹) em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre os eletrodos Pt-Ru-PbO _x -Ir/C/DDB e Pt-Ru-PbO _x -Rh/C/DDB a v= 10 mV s ⁻¹ e perfis voltamétricos dos eletrodos no eletrólito de suporte a v= 50 mV s ⁻¹	126
Figura 59 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos 0,5 mol L ⁻¹) em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) realizados sobre o eletrodo Pt-Ru-MoO _x -Ir/C/DDB a v= 10 mV s ⁻¹ e perfil voltamétrico do eletrodo no eletrólito de suporte a v= 50 mV s ⁻¹	128

Figura 60 - Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹), obtidas sobre os compósitos: (A) binários, (B) ternários e (C) quaternários, fixados em suporte de DDB. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização.....	130
Figura 61 - Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de etanol 0,5 mol L ⁻¹ em meio ácido (H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹), obtidas sobre os compósitos: (A) binários, (B) ternários e (C) quaternários, fixados em suporte de DDB. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização.....	134
Figura 62 – Micrografias obtidas por MEV com amplificação de mil (A) e cinco mil (B) vezes, registradas sobre a superfície do Pt-RuO _x /DDB em pó modificado pelo método Sol-gel.....	137
Figura 63 - Mapeamento elemental realizado por EDX sobre o eletrodo de Pt-RuO _x /DDB em pó, mostrando a distribuição dos diferentes componentes na mesma região da superfície.	138
Figura 64 – Difractogramas obtidos por DRX, registrados sobre os compósitos de: (A) Pt-RuO _x /DDB em pó e (B) Pt-Ru/C da E-Tek. As linhas verticais representam as posições dos picos da Pt policristalina.	139
Figura 65 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) obtido sobre o eletrodo de Pt-RuO _x /DDB em pó/DDB em solução aquosa 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ . $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$...	141
Figura 66 – Voltamogramas cíclicos para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em solução aquosa 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ realizadas sobre os eletrodos de Pt-RuO _x /DDB em pó/DDB (linha preta) e Pt-Ru/C/DDB (linha vermelha). $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$	141
Figura 67 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L ⁻¹ em solução aquosa 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ realizadas sobre os eletrodos de Pt-RuO _x /DDB em pó/DDB (★) e Pt-Ru/C/DDB (●). Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente medida após 300 s de polarização.....	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Procedência e pureza dos reagentes utilizados nesta tese	28
Tabela 2 – Relação das correntes de pico de oxidação e redução (I_p^{ox}/I_p^{red}) e diferencia dos potenciais anódico e catódico (ΔE_p), referente às Figuras 9 e 10.	46
Tabela 3 - Abundancias relativas obtidas por XPS das formas do carbono sobre eletrodos de DDB com 800 ppm.	55
Tabela 4. Composição dos eletrodos e caracterização por DRX.....	80
Tabela 5 - Áreas eletroativas e fatores de rugosidade, obtidos por voltametrias cíclicas comparativas com um eletrodo de Pt em solução $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4	84
Tabela 6 – Tempo e densidade de carga passada antes do desvio da linearidade (dados provenientes da Figura 41B).....	96
Tabela 7 - Composições relativas dos metais provenientes dos estudos por EDX e a dimensão dos cristalitos obtida por DRX, calculada com o auxílio do programa WinFit 1.2.....	102
Tabela 8 - Composições relativas dos metais provenientes dos estudos por EDX e a dimensão dos cristalitos obtida por DRX, calculada com o auxílio do programa WinFit 1.2.....	105
Tabela 9 - Composições relativas dos metais provenientes dos estudos por EDX e a dimensão dos cristalitos obtida por DRX, calculada com o auxílio do programa WinFit 1.2.....	108
Tabela 10 - Potencial de inicio da reação de oxidação eletroquímica de metanol e pseudo densidade de corrente determinada a $0,4 \text{ V vs. HESS}$	131
Tabela 11 - Potencial de inicio da reação de oxidação eletroquímica de etanol e pseudo densidade de corrente determinada a $0,4 \text{ V vs. HESS}$	135

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AFM (“Atomic Force Microscopy”)
CL (“Cathodoluminescence”)
CP-AFM (“Conductive Probe Atomic Force Microscopy”)
CVD (“Chemical Vapor Deposition”)
DDB (Diamante Dopado com Boro)
DEFC (“Direct Ethanol Fuel Cell”)
DEMS (“Differential Electrochemical Mass Spectroscopy”)
DMFC (“Direct Methanol Fuel Cell”)
DRX (Difratometria de Raios-X)
EDX (Energia Dispersiva de Raios-X)
EMIRS (“Electrochemically Modulated Infrared Spectroscopy”)
ERDA (“Elastic Recoil Detection Analysis”)
FTIR (“Fourier Transform Infrared Spectroscopy”)
HESS (“Hydrogen Electrode in the Same Solution”)
HF-CVD (“Hot Filament - Chemical Vapor Deposition”)
HPHT (“High-Pressure/High-Temperature”)
JCPDS (“Joint Committee of Power Diffraction Standards”)
MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura)
MWCVD (“Microwave-Plasma Chemical Vapor Deposition”)
RDH (Reação de Desprendimento de Hidrogênio)
RDO (Reação de Desprendimento de Oxigênio)
SECM (“Scanning Electrochemical Microscopy”)
SEM (“Scan Eletronic Microscopy”)
VC (Voltametria Cíclica)
XPS (“X-Ray Photoelectron Spectroscopy”)

RESUMO

Este trabalho mostra estudos das propriedades eletroquímicas do eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) e descreve a utilização de eletrodos de DDB, modificados direta ou indiretamente pelo método Sol-gel, para a oxidação de metanol e de etanol em meio ácido.

Do estudo das propriedades superficiais do diamante concluiu-se que a polarização catódica é bastante apropriada para um bom desempenho do material é que não introduz diferenças estruturais detectáveis no filme de DDB, indicando que a melhora na resposta eletroquímica é devida somente a mudanças superficiais. Entretanto, polarizações catódicas consecutivas e extensivas por longos períodos de tempo produzem uma erosão da superfície do eletrodo.

Adicionalmente, estudos realizados usando voltametria cíclica e espectroscopia fotoeletrônica de raios X, mostraram que a superfície de eletrodos de DDB pré-tratados catodicamente tem um comportamento eletroquímico dinâmico, apresentando uma perda da reversibilidade para o sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ em função do tempo de exposição ao ar. Isto é devido, possivelmente, à perda de hidrogênio superficial decorrente da oxidação da superfície do eletrodo pelo oxigênio do ar. Este comportamento dinâmico da superfície do DDB é inversamente dependente ao teor de boro do eletrodo. Foi observado também que a quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do eletrodo é diretamente proporcional à dopagem do mesmo e deve ser consequência da quantidade de boro superficial.

Desses estudos concluiu-se que todos os eletrodos de DDB com distintas dopagens usados nesta tese (300, 800, 2000 e 8000 ppm de B) apresentam uma superfície eletroquímica heterogênea (sítios ricos em boro que apresentariam uma alta condutividade e sítios de diamante com terminação hidrogênio com menor condutividade), quando polarizados catodicamente e parcialmente bloqueada (diamante com terminações oxigênio) quando polarizados anodicamente, formando arranjos de microeletrodos (provavelmente sítios ricos em boro).

As superfícies do diamante foram modificadas diretamente com Pt, Pt-RuO₂ e Pt-RuO₂-RhO₂ pelo método Sol-gel. Estes depósitos de catalisadores apresentavam tamanhos nanométricos e mostraram um bom contato elétrico com a superfície do diamante e

elevada pureza, assim como uma composição atômica bem controlada e uma distribuição homogênea na superfície do DDB.

Os estudos da oxidação eletroquímica de metanol e de etanol sugerem fortemente que o envenenamento da superfície do eletrodo é grandemente inibido sobre o catalisador ternário Pt-RuO₂-RhO₂/DDB quando comparado com os eletrodos Pt-RuO₂/DDB e Pt/DDB. Adicionalmente, esse eletrodo mostra uma excelente atividade catalítica para a oxidação de etanol, provavelmente devido à habilidade que o ródio tem para quebrar a ligação C-C somada ao mecanismo bifuncional que acontece no catalisador contendo Pt e Ru.

Em seguida, realizaram-se modificações indiretas do DDB pela síntese de compósitos de pó de carbono modificados com metais e óxidos metálicos e posterior fixação usando uma solução de Nafion[®].

A oxidação dos álcoois foi estudada por voltametria cíclica e curvas de polarização em estado estacionário (diagramas de Tafel). Os sistemas investigados incluíram misturas metálicas binárias, ternárias e quaternárias contendo Pt, Ru, Ir, Rh, PbO_x, TaO_x e MoO_x num total de 16 sistemas diferentes.

Assim, os melhores catalisadores para a oxidação de metanol foram: Pt-Ru-TaO_x-PbO_x > Pt-Ru-TaO_x-MoO_x ≈ Pt-Ru-MoO_x-Ir enquanto que, para a oxidação de etanol foram Pt-Ru-TaO_x-PbO_x e Pt-Ru-PbO_x-Rh. Consequentemente, catalisadores do tipo Pt-Ru-TaO_x-M são promissores para futuras aplicações práticas.

Finalmente, estudos preliminares realizados usando pó de DDB modificado diretamente com Pt-RuO_x pelo método Sol-gel mostraram que este compósito apresenta uma excelente atividade catalítica para oxidação de metanol, que foi maior do que a observada sobre um catalisador comercial considerado como o estado da arte (Pt-Ru/C da E-TEK) nas mesmas condições experimentais. Desta forma, foi mostrada a possibilidade do uso de pó de DDB como suporte para eletrocatalisadores para aplicações em células a combustível que funcionem diretamente com álcoois.

ABSTRACT

The electrochemical properties of boron-doped diamond (BDD) surfaces as well as studies of the oxidation of methanol and ethanol in acid media on BDD surfaces modified with catalysts by the Sol-gel method are presented here.

Studies of the surface properties of BDD electrodes revealed that a cathodic polarization (-3,0 V vs. HESS, 30 min) is necessary for a good performance of the system while no important bulk structural differences are introduced in the film indicating that the enhanced electrochemical responses brought on by the cathodic pre-treatment is only due to superficial changes. Meanwhile, repeated and extensive cathodic polarizations led to severe erosion of the electrode surface.

On the other hand, studies performed using cyclic voltammetry and X-ray photoelectron spectroscopy have shown that, after a cathodic pre-treatment, the BDD electrode surface presents a dynamic behaviour that results in a loss of the reversibility towards the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ redox couple as a function of the time exposed to atmospheric conditions. This dynamic behaviour must be associated to a loss of superficial hydrogen due to oxidation by the air and is inversely proportional to the BDD doping level suggesting that the boron content has a stabilizing effect on the H-terminated surface. It was also observed that the amount of electrochemical active sites of the BDD electrode has a direct dependence with the doping level (maybe due to the amount of superficial boron).

From those studies, it was concluded that all BDD electrodes used in this work having different doping levels (300, 800, 2000 and 8000 ppm of boron) posses, after cathodic polarization, electrochemical heterogeneous surfaces (*i.e.* boron-rich sites with high conductivity and H-terminated diamond sites with lower conductivity) while after anodic polarization the surface is partially blocked by O-terminated diamond sites, resulting in a behaviour that resembles microelectrode arrays (probably formed by the few boron-rich sites).

The BDD surface was also modified directly with Pt, Pt-RuO₂ and Pt-RuO₂-RhO₂ using the Sol-gel method. These catalysts deposits have nanometric sizes, good electrical contact with the diamond surface and high purity. They also show a well controlled atomic composition and a homogeneous distribution on the BDD surface.

Methanol and ethanol electrochemical oxidation studies on those modified electrodes suggested that poisoning of the surface by undesired intermediates (most

probably CO) is highly inhibited on the ternary catalyst Pt-RuO₂-RhO₂/BDD when compared with the Pt-RuO₂/BDD and Pt/BDD responses. Additionally, the observed catalytic activity for ethanol oxidation was excellent, probably due to the rhodium ability to break the C-C bond which was added to the bifunctional mechanism operating in Pt-Ru catalysts.

In the sequence, indirect modifications of the BDD surface were carried out by the production of carbon powder composites modified with metals and metallic oxides by the Sol-gel method and their subsequent anchoring to the BDD using a Nafion[®] solution. The alcohols oxidation on these electrodes was studied by cyclic voltammetry and steady-state polarization curves (Tafel plots). The investigated systems included binary, ternary and quaternary catalysts containing Pt, Ru, Ir, Rh, PbO_x, TaO_x and MoO_x in a total of 16 different systems

The higher catalytic activity towards methanol oxidation was observed in the sequence: Pt-Ru-TaO_x-PbO_x > Pt-Ru-TaO_x-MoO_x ≈ Pt-Ru-MoO_x-Ir while for ethanol oxidation, the catalysts activity sequence was: Pt-Ru-TaO_x-PbO_x ≈ Pt-Ru-PbO_x-Rh > Pt-Ru-Rh. Consequently, it was concluded that catalysts of the type Pt-Ru-TaO_x-M are very promising systems to be used in future practical applications.

Finally, preliminary studies carried out using BDD powder directly modified with Pt-RuO_x by the Sol-gel method showed that this material has an excellent catalytic activity towards methanol oxidation reaction, being higher than that observed on a state of the art commercial catalyst (Pt-Ru/C from E-TEK) under the same experimental conditions. Thus, the feasibility of the use of BDD powder as catalysts support in direct-alcohol fuel cell systems was clearly established.

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

I.1. O Diamante Dopado com Boro

A relação entre o homem e o diamante sempre foi marcada por interesse e deslumbramento pelo fato deste material ser exótico, de difícil ocorrência natural e com poderoso valor comercial. O diamante é uma forma alotrópica rara do carbono, possuindo elevados graus de densidade atômica, de dureza e de resistência mecânica. A sua alta estabilidade contra ataques químicos o caracterizam como um material singular e praticamente inerte. Por ser naturalmente um isolante, este material não fornecia os requisitos necessários para a fabricação de um eletrodo e sua utilização em eletroquímica não despertara interesse.

O diamante sintético foi produzido em laboratório pela primeira vez em 1905 por C. V. Burton¹, mas foi somente em 1963 que o boro foi incorporado ao diamante para produzir um material semicondutor pelo crescimento a alta-pressão/alta-temperatura (HPHT, sigla do inglês: high-pressure/high-temperature)². Em 1982 no Japão foi desenvolvida (Instituto Nacional de Pesquisa em materiais inorgânicos, sigla em inglês NIRIM) uma nova técnica para produzir filmes de diamante, de boa qualidade, sobre substratos que não sejam o diamante a partir de misturas de hidrogênio e hidrocarbonetos³. Este procedimento foi descrito como a deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (HF-CVD, sigla do inglês: hot filament-chemical vapor deposition). Um ano mais tarde⁴ o mesmo grupo de pesquisa reportou outro método denominado deposição química a partir da fase vapor assistida por descarga de microondas (MWCVD, sigla do inglês: microwave-plasma chemical vapor deposition).

A técnica CVD vem sofrendo constante aprimoramento com o estudo de novas fases-vapor e a implementação de novos reatores, sendo hoje utilizada para a confecção de filmes

ultrafinos de diamante dopado com boro (DDB) em diferentes substratos. Como o nome do eletrodo sugere, o elemento químico de dopagem é o boro, geralmente proveniente do gás trimetil-boro, numa concentração que varia entre 10 e 20000 ppm, fornecendo ao material as características de um semicondutor ou de um semimetal, dependendo da concentração de dopante utilizada⁵. A concentração do boro também determina a resistência específica de um filme de DDB. Concentrações de 10^{18} átomos cm^{-3} determinam uma resistência na ordem de 10^4 Ohms, enquanto que concentrações de 10^{21} átomos cm^{-3} conduzem a uma resistência na ordem de 10^{-2} Ohms⁶. A fonte de carbono pode ser o metano, o metanol, a acetona ou qualquer composto orgânico preferencialmente volátil. Usualmente escolhe-se o metano por ser um composto abundante e que preenche todos os requisitos para uma boa deposição pela técnica de CVD. O substrato a ser escolhido para a confecção do eletrodo de DDB é outro fator importante. O melhor substrato é aquele que possui boa resistência mecânica e coeficiente de dilatação parecido com o do filme de diamante, para não ocorrerem eventuais rachaduras após a retirada do eletrodo do reator⁷. Em contrapartida, um estudo realizado em 1998 por Fisher e colaboradores⁸ mostrou que com a evolução da técnica de CVD, tornou-se possível construir eletrodos de DDB sobre os mais diferentes substratos.

A fabricação em série de eletrodos de diamante vem mostrando uma tendência de queda de preço devido ao aprimoramento das tecnologias utilizadas. O eletrodo de DDB possui propriedades significativamente diferentes das formas alotrópicas de carbono comumente utilizadas em eletroquímica, como os eletrodos de grafite pirolítico e de carbono vítreo. Possui uma grande janela eletroquímica entre as reações de desprendimento de hidrogênio (RDH) e oxigênio (RDO) em meio aquoso⁹ ou não-aquoso¹⁰, elevada estabilidade química e mecânica e alta resistência contra a corrosão¹¹. As baixas correntes capacitivas observadas na polarização do eletrodo de DDB por Vinokur e colaboradores¹² classificam o eletrodo de DDB como excelente ferramenta eletroanalítica.

I.2. Processos Eletroquímicos sobre o Diamante

Com o aparecimento do eletrodo de DDB foram surgindo publicações nas mais diversas áreas da eletroquímica, evidenciando o interesse de pesquisadores por esta ferramenta. Alguns artigos de revisão, como os elaborados por Pleskov^{13,14}, Tenne e Lévy-Clément¹⁵ e por Rao e Fujishima¹⁶, fornecem um bom histórico das pesquisas realizadas na década passada.

Entretanto, o comportamento eletroquímico dos eletrodos de DDB, observado em diferentes experiências de laboratório e em diversos laboratórios não pode ser satisfatoriamente comparado porque depende das propriedades físicas, químicas e eletrônicas do material. Estas propriedades são geralmente afetadas pela quantidade e tipo de dopante, fatores morfológicos e defeitos no filme, presença de impurezas (carbono sp^2), orientação cristalográfica e terminação da superfície (hidrogênio, oxigênio, entre outros). Esta terminação superficial pode ser gerada usando tratamentos eletroquímicos (redução da água para produzir terminações hidrogênio e oxidação da água para produzir terminações oxigênio) ou por tratamentos por plasma (oxigênio, hidrogênio, flúor, etc.)^{17,18}.

A velocidade de transferência de carga de alguns pares redox pode mudar com a terminação da superfície do eletrodo de DDB. Neste sentido, Granger e Swain¹⁹ estudaram a influencia das terminações superficiais do DDB (obtidas por tratamentos por plasma) na reversibilidade do ferro/ferricianeto e de outros pares redox. Estes autores observaram que a reação do par $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ procede mediante interações específicas na superfície do diamante com terminações hidrogênio e que estas interações superficiais são bloqueadas quando a superfície do DDB contém terminações oxigênio “efeito de bloqueio de sítios” produzidos por espécies carbono-oxigênio. As mudanças no comportamento de eletrodos de DDB com baixa dopagem em função da terminação superficial foram reportadas por Tryk e colaboradores²⁰, estes autores estudaram o comportamento eletroquímico de eletrodos de DDB recentemente

preparados, oxidados eletroquimicamente e oxidados por plasma de oxigênio; os resultados indicaram que o hidrogênio “perto da superfície” que se encontra justamente abaixo da superfície era responsável pela resposta inicial quase reversível ($\Delta E_p = 245$ mV) do par $\text{Fe(CN)}_6^{4-/3-}$ sobre o eletrodo recentemente fabricado, e que as respostas mudam para totalmente irreversíveis quando as superfícies são oxidadas.

Por outro lado Duo e colaboradores^{21,22} sugeriram que o decréscimo na atividade eletroquímica para os sistemas ferro/ferricianeto e quinona/hidroquinona observado sobre um eletrodo de DDB polarizado anodicamente é devido à eliminação de “espécies ativas” (carbono do tipo sp^2) durante a polarização.

No nosso grupo de pesquisa, Suffredini e colaboradores²³ estudaram as reações de desprendimento de oxigênio e de hidrogênio utilizando um eletrodo de diamante como catalisador. Essencialmente, encontrou-se neste trabalho que a superfície deste material apresenta uma grande dificuldade em adsorver intermediários de reação, aumentando significativamente os valores da energia de ativação para estas reações quando comparadas com outros materiais.

Convencionalmente, na maioria dos trabalhos encontrados na literatura, os eletrodos de diamante são submetidos principalmente a um tratamento anódico da superfície com o objetivo de tornar sua superfície hidrofílica (procedimento padrão)^{8,24}. É importante ressaltar que até o ano de 2004 o único pré-tratamento eletroquímico observado na literatura era o pré-tratamento anódico.

Em um trabalho pioneiro publicado recentemente por autores de nosso grupo²⁵, estudou-se o comportamento do eletrodo de diamante após este ser submetido a um pré-tratamento catódico da superfície, observando-se um comportamento reversível quase ideal para a reação de oxidação do $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$ a $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$, além de melhorar sistematicamente todas as respostas eletroquímicas em meio aquoso. Desta forma, este pré-tratamento tornou-se

padrão em todos os estudos realizados em nosso grupo, destacando-se medidas de detecção de pesticidas em amostras reais utilizando-se a técnica de voltametria de onda quadrada^{26 - 32}. Esses trabalhos demonstraram que a combinação do diamante com a técnica de voltametria de onda quadrada constitui uma ferramenta bastante poderosa para fins analíticos.

Posteriormente, Mahe e colaboradores³³ também utilizaram as polarizações catódica e anódica para estudar a reatividade eletroquímica do par reversível $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ sobre eletrodos de DDB. Estes autores observaram que o pré-tratamento catódico incrementa a reprodutibilidade e o valor da constante de velocidade de transferência de carga, quando comparado a trabalhos prévios publicados para este sistema eletroquímico sobre eletrodos de DDB recém preparados ou com as suas superfícies oxidadas. Este fato é consistente com a participação do hidrogênio dentro do processo de geração de vacâncias “holes” na superfície do DDB (semicondutor do tipo *p*)

Recentemente, foi publicado³⁴ um trabalho que faz parte dos objetivos desta tese e que mostra que a superfície de eletrodos de DDB pré-tratados catodicamente tem um comportamento eletroquímico dinâmico, apresentando uma perda da reversibilidade para o sistema reversível $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ em função do tempo de exposição ao ar. Este fato reforça fortemente a necessidade de se voltar a pré-tratar catodicamente o eletrodo antes de realizar algum experimento eletroquímico para se obter resultados reprodutíveis e confiáveis, especialmente se o eletrodo não foi utilizado por um longo período de tempo. Presumivelmente, essas mudanças são devidas à perda de hidrogênio superficial decorrentes da oxidação da superfície do eletrodo de DDB pelo oxigênio do ar. Ainda neste estudo mostrou-se que o comportamento eletroquímico dinâmico de eletrodos de DDB é inversamente dependente ao seu nível de dopagem, sugerindo que o boro tem um efeito estabilizante sobre a terminação hidrogênio da superfície. Maiores detalhes serão apresentados no capítulo de resultados e discussão desta tese.

Por outro lado, foi reportado que os eletrodos de diamante podem ser corroídos gradativamente durante uma forte polarização anódica (2 A cm^{-2} a 60 °C) em meio ácido³⁵. Em um outro trabalho Comninellis e colaboradores³⁶, mostraram que enquanto nenhum polimento apreciável da superfície é observado em 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 até mesmo depois de 256 h de polarização a 1 A cm^{-2} e 40 °C , a morfologia é drasticamente mudada em algumas horas de polarização quando adicionado 3 mol L^{-1} de ácido acético ao eletrólito. Assim, a taxa de polimento foi aumentada pelo uso deste eletrólito.

Neste sentido, Deuerler e colaboradores³⁷ estudaram a adesão e desgaste de filmes de diamante policristalino não dopado usando um teste de cavitação aplicado por um equipamento ultrasônico. O dano na superfície do filme de diamante após 35000s de cavitação foi de aproximadamente 9%. O termo cavitação é derivado da palavra Latina “*cavus*” que significa cavidade, em termos técnicos, cavitação significa formação de vazios ou buracos em um meio fluido que não se encontra em ebulição. A formação das bolhas de cavitação ocorre devido a uma redução da pressão no fluido abaixo do valor crítico. Se as bolhas colapsam perto de uma superfície sólida, o material da superfície será sujeito a uma dissipação local de uma grande quantidade de energia. O dano na superfície ocorre devido à repetitiva ocorrência deste processo. A remoção de material causada por cavitação é denominada erosão cavitativa. O dano causado pela erosão cavitativa pode ser observado com facilidade em um grande numero de componentes hidráulicos como válvulas, bombas, entre outros³⁸.

Resultados que mostram a degradação física da superfície dos eletrodos de DDB após extensiva polarização catódica, provavelmente por erosão cavitativa, serão mostrados neste trabalho, assim como as consequências desta degradação no comportamento eletroquímico dos eletrodos.

Com a finalidade de entender a relação entre o comportamento eletroquímico dos eletrodos de DDB em função das terminações superficiais dos mesmos é importante considerar os estudos realizados sobre diamante não dopado. Assim, estudos da condutividade superficial de filmes de diamante não dopado mostraram que o mesmo apresenta-se condutor somente quando a superfície contem terminações hidrogênio e que se apresenta isolante quando contem terminações oxigênio³⁹⁻⁴². A condutividade superficial do diamante com terminações hidrogênio é próximo de 10^{-5} - 10^{-4} S a temperatura ambiente³⁹, enquanto que no diamante com terminações oxigênio é de aproximadamente 10^{-14} S⁴⁰.

A condutividade superficial do diamante com terminações hidrogênio é resultante de portadores de carga do tipo *p* (lacunas na camada perto da superfície) com uma concentração lateral na faixa de 10^{12} até 10^{13} cm⁻² e com mobilidade entre 10 e 100 cm² V⁻¹s⁻¹, mobilidade esta que não é muito diferente da medida sobre amostras de DDB⁴³. Assim, Kusakabe e colaboradores⁴⁴ calcularam uma mobilidade de 340 cm² V⁻¹s⁻¹ sobre eletrodos de DDB com 200 ppm de boro.

Por outro lado, Holt e colaboradores⁴⁵ usando as técnicas de microscopia de força atômica com sonda condutora (CP-AFM, sigla do inglês: conductive probe atomic force microscopy) e microscopia eletroquímica de varredura (SECM, sigla do inglês: scanning electrochemical microscopy), mostraram que a superfície de eletrodos de DDB com baixo nível de dopagem mostra-se predominantemente isolante com algumas áreas condutoras distribuídas não uniformemente na superfície. Estas áreas de maior condução apresentam atividade eletroquímica e aumentam quando o nível de dopagem é incrementado. Um estudo similar foi realizado recentemente por Wilson e colaboradores⁴⁶. Estes autores usando as técnicas de CP-AFM, SECM e catodoluminescência (CL, sigla do inglês: cathodoluminescence) mostraram que a condutividade da superfície de eletrodos de DDB altamente dopados varia de acordo com a quantidade de dopante em determinadas regiões da

superfície, observando resistividades que variam desde 100 k Ω até 50 M Ω num mesmo grão de diamante.

Entretanto, nenhum trabalho foi ainda publicado que vise estudar a estabilidade do eletrodo de DDB quando polarizado catodicamente, assim como também faltam estudos que relacionem a quantidade de sítios ativos do eletrodo de DDB com a quantidade de dopagem dos mesmos, fatos estes que fazem parte dos objetivos deste trabalho.

I.3. O Método Sol-gel^{47,48}

Nos anos 80, Trasati dedicou-se ao estudo dos ânodos dimensionalmente estáveis, focalizando particularmente as reações de desprendimento de hidrogênio, cloro gasoso e oxigênio^{49,50}. Estes estudos enfocaram também os problemas superficiais e os aspectos de estabilidade destes depósitos. Desde então, diversos materiais apareceram descritos na literatura, sendo os mais investigados os dióxidos de rutílio⁵¹, espinélios⁵² e perovskitas⁵³.

Uma das formas de preparo destes ânodos é o método Sol-gel e diversos autores utilizam esta técnica para a fabricação de revestimentos cerâmicos⁵⁴, produção de sensores⁵⁵, dentre outros dispositivos, usualmente depositados sobre substratos planos como placas de titânio⁵⁶, carbono vítreo⁵⁷, níquel⁵⁸, dentre outros.

O método Sol-gel consiste na utilização de acetatos, carboxilatos, acetil-acetonatos ou alcóxidos metálicos (dentre outros sais) como precursores, sendo os dois últimos os mais comumente utilizados devido à facilidade de purificação e grande solubilidade em solventes orgânicos. A solução de partida é preparada pela dissolução destes sais numa mistura contendo água ou ácido em etanol absoluto ou álcool isopropílico. Devido à especificidade química de cada precursor, a proporção dos solventes deve ser alterada pelo fato da cinética de hidrólise do processo ser diretamente relacionado ao tipo de precursor.

De modo geral, as reações envolvidas no método Sol-gel podem ser resumidas como mostrado a seguir:

A reação de hidrólise está representada pela equação (1), ocorrendo a substituição do ligante alcóxido pelo grupo hidróxido. Após a hidrólise, inicia-se o processo de condensação, que forma a ligação M-O-M, originando o processo de gelificação (equações (2) e (3)).

Depois de terminados os processos de hidrólise e gelificação, a formação do óxido é finalizada pela etapa de queima do gel polimerizado em altas temperaturas, com o objetivo de eliminar a parte orgânica das moléculas (etapa também conhecida por processo de densificação). Geralmente, utilizam-se diferentes técnicas de transferência das soluções precursoras para os substratos, como “spin-coating”⁵⁹, “dip-coating”⁶⁰ e pincelamento⁶¹.

O método Sol-gel permite a síntese de uma ampla gama de composições e propriedades que podem ser facilmente obtidas variando os precursores, os parâmetros de deposição e as condições do tratamento térmico de densificação (temperatura, tempo e atmosfera)⁶². Outra vantagem do método Sol-gel é a possibilidade de produzir óxidos metálicos multicomponentes bastante homogêneos com uma elevada pureza e a facilidade do controle da estequiometria⁶³, que são difíceis de serem preparados por outras técnicas. A maior desvantagem do método está relacionada à utilização de substâncias orgânicas tóxicas.

O método Sol-gel tem sido amplamente utilizado no nosso grupo de pesquisa com o intuito de produzir recobrimentos contra a corrosão^{63 - 71} e de materiais eletrocatalíticos para as reações de decomposição da água^{61,72}. A possibilidade de utilização de alcóxidos (como por exemplo: acetilacetonatos, etóxidos, propóxidos, entre outros) como precursores e

densificados em atmosfera isenta de oxigênio foi reportada inicialmente pelo nosso grupo⁶⁹, os depósitos assim formados mostraram excelente qualidade e pureza. Já que estes alkóxidos contêm quantidades suficientes de oxigênio para a formação dos óxidos metálicos. Esta metodologia permite a deposição de óxidos metálicos pelo método Sol-gel em substâncias que são reativas com o oxigênio, como é o caso do carbono (tipo sp^2) utilizado neste trabalho. Neste sentido, Caíres⁷³ desenvolveu uma metodologia para a modificação de partículas de carbono com óxidos metálicos pelo método Sol-gel. Assim, a técnica Sol-gel será utilizada para realizar as modificações diretas e indiretas da superfície do diamante propostas neste trabalho.

I.4. Modificações Superficiais Diretas do DDB para uso em Eletrocatalise

Diversos autores apresentam na literatura estudos de modificações superficiais diretas na superfície do DDB utilizando técnicas químicas⁷⁴ ou eletroquímicas^{75,76} de deposição. Entretanto, serão discutidos a seguir somente os trabalhos que mostram a modificação direta da superfície de DDB com compostos contendo os elementos que foram utilizados neste trabalho.

O estudo pioneiro que mostrou a viabilidade da deposição eletroquímica de metais (Pt, Pb e Hg) sobre a superfície do DDB foi reportado por Awada e colaboradores⁷⁷. Estes autores ainda usaram a voltametria de onda quadrada para a eficiente determinação de Pb^{+2} e Cu^{+2} em solução de acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre um filme de diamante modificado com mercúrio.

Duo e colaboradores⁷⁸ modificaram eletrodos de diamante com clusters de óxidos de irídio pela técnica de decomposição térmica e observaram que os sobrepotenciais de evolução de oxigênio foram drasticamente modificados, mostrando o poder catalítico do IrO_2 para esta reação, enquanto que Mc Kenzie e Marken⁷⁹ mostraram o poder catalítico para a reação de

evolução de hidrogênio de nanopartículas de óxido de rutênio hidratado adsorvidas sobre DDB.

Terashima e colaboradores⁸⁰ observaram que a dispersão de nanopartículas de IrO_2 eletrodepositadas apresenta uma extrema dependência das condições de deposição do óxido, podendo gerar superfícies extremamente regulares ou altamente dispersas.

Cinco anos após o primeiro trabalho mostrando a deposição de Pt sobre o DDB publicado por Awada e colaboradores (1995)⁷⁹, Gao e colaboradores⁸¹ reportaram a deposição deste metal, assim como outros metais (Ag, Cu, e Pd) sobre o DDB pela simples imersão do eletrodo em soluções contendo sais destes metais. No mesmo ano Wang e colaboradores⁸² reportaram a inclusão de partículas de Pt dentro da região superficial de filmes de DDB preparados por CVD. As partículas de Pt foram inicialmente eletrodepositadas sobre o DDB e posteriormente foi crescida uma fina camada de DDB sobre este sistema para ancorar as partículas metálicas na rede do diamante. A aplicação eletrocatalítica destes eletrodos modificados na reação de redução de oxigênio foi publicada três anos mais tarde⁸³ mostrando resultados similares aos obtidos sobre Pt policristalina.

A oxidação do metanol sobre um eletrodo de diamante modificado com platina foi estudada por Montilla e colaboradores⁸⁴, as partículas de Pt foram depositadas por redução do ácido cloro-platínico ou por eletrodeposição, mas os depósitos apresentaram baixa estabilidade das partículas depositadas com uma perda de 65 % da quantidade inicial de platina após 1000 ciclos voltamétricos entre as reações de decomposição da água.

Honda e colaboradores⁸⁵ estudaram a atividade eletrocatalítica para as reações de redução de oxigênio, oxidação de metanol e oxidação de etanol usando voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica sobre eletrodos de diamante em forma de “colméias” e modificados com platina pela imersão dos eletrodos em solução aquosa

contendo H_2PtCl_6 e posterior redução por 3 horas em atmosfera de H_2 a 580°C . Estes depósitos também careciam de estabilidade.

Recentemente foi publicado um trabalho que mostra a deposição de nanopartículas de Pt sintetizadas pela técnica da microemulsão sobre DDB⁸⁶. Um tratamento anódico a altos sobrepotenciais ativa a Pt depositada resultando em um incremento na atividade catalítica para a reação de oxidação de metanol. Isto foi devido a uma limpeza das partículas de Pt por oxidação dos surfactantes residuais pelos radicais hidroxila eletrogerados.

Consequentemente, a baixa estabilidade das partículas de Pt depositadas sobre o DDB era um problema a ser resolvido e forma parte dos objetivos do presente trabalho. Assim, estudos recentemente realizados em nosso grupo mostraram que um pré-tratamento térmico no DDB antes da deposição dos óxidos metálicos e a posterior fixação usando uma membrana de Nafion[®] aumenta significativamente a estabilidade de partículas de platina na superfície do diamante^{87,88}.

Por outro lado, o método Sol-gel foi utilizado pela primeira vez para realizar uma modificação direta na superfície do DDB por De Battisti e colaboradores⁸⁹ que depositaram partículas de óxidos mistos ($\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$) sobre DDB. Eletrodos modificados com RuO_2 pelo método Sol-gel foram usados posteriormente pelo mesmo grupo de pesquisa como electrocatalisadores para a reação de evolução de cloro gasoso⁹⁰. No nosso grupo de pesquisa foram também preparados eletrodos de DDB modificados com óxidos metálicos pelo método Sol-gel que foram usados no estudo das reações de desprendimento de oxigênio (IrO_2/DDB , RuO_2/DDB e PbO_x/DDB) e das reações de oxidação de metanol e etanol (RuO_2/DDB , PbO_x/DDB , $\text{RuO}_2\text{-PbO}_x/\text{DDB}$ e $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{DDB}$)⁹¹. Assim, a continuação desses estudos faz parte dos objetivos desta tese.

Por outro lado, em sistemas de células a combustível o carbono sp^2 é o mais comum suporte para catalisadores⁹². Estes suportes para catalisadores apresentam alta condutividade

elétrica e área superficial más, são susceptíveis à degradação micro-estrutural e morfológica sob condições corrosivas ou oxidativas^{11,82-84}. Esta oxidação do suporte é um problema porque conduz à perda de atividade do eletrocatalisador devida ao desprendimento do mesmo, reduzindo drasticamente a eficiência operacional da célula a combustível^{93,94}. Assim, o DDB (carbono sp^3) aparece como uma alternativa muito viável para ser usado como suporte para catalisadores devido a sua excelente estabilidade física e química.

Alem disso, suportes de carbono sp^2 conduzem a uma redução dos óxidos metálicos preparados pelo método Sol-gel, o que é um fato indesejável devido à alta atividade eletrocatalítica mostrada por óxidos de rutênio para a oxidação de metanol⁹⁵⁻⁹⁷. Enquanto que o substrato de DDB permite facilmente a produção de óxidos metálicos pelo método Sol-gel.

Recentemente, Fischer e colaboradores⁹⁸ reportaram a produção de pó de diamante eletricamente condutor pelo recobrimento de pó de diamante isolante ($\phi = 8-12 \mu m$) com uma fina camada de DDB usando a técnica de MWCVD. Estes autores reportaram que este novo tipo de material apresenta elevada estabilidade e propuseram o uso do mesmo como um novo material dimensionalmente estável como suporte de eletrocatalisadores para uma provável utilização em células a combustível.

Por outro lado, o grupo de Ferreira e colaboradores^{99,100} reportou a deposição de DDB sobre tecidos de fibra de carbono o qual mostrou uma morfologia uniforme e boa qualidade do diamante depositado ao redor das fibras. Estes eletrodos de diamante como tecido mostraram alta área superficial, assim como um comportamento eletroquímico para sistemas quase-reversíveis bastante similar ao apresentado por filmes de diamante depositados sobre silício. Este tecido de diamante certamente é também uma alternativa interessante como suporte para catalisadores.

Considerando a possível aplicação de diamante de alta área (pó, ou sobre tecido de grafite) como suporte para catalisadores em sistemas de células a combustível, fazem-se

necessários estudos básicos das reações de oxidação de álcoois sobre catalisadores suportados em filmes de diamante.

I.5. Modificações Superficiais Indiretas

As técnicas de modificação direta da superfície do diamante apresentam algumas desvantagens sendo a principal delas a dificuldade de renovação da superfície. Desta forma, torna-se bastante interessante a utilização de uma metodologia que possibilite a renovação superficial de uma maneira simples, rápida e eficiente, como é o caso das técnicas de modificação indireta.

A literatura apresenta uma série de trabalhos nos quais outras superfícies de carbono que não sejam o DDB, como grafite pirolítico ou carbono vítreo são modificadas indiretamente a partir da fixação de compósitos de pó de carbono que sofreram algum tipo de deposição ou agregação de modificantes¹⁰¹⁻¹⁰³.

A metodologia de modificação indireta consiste basicamente em utilizar substratos em pó como carbono, titânio ou qualquer outro material particulado condutor, com o objetivo de fabricar compósitos com elevada área eletroativa. Em geral os pós são modificados por técnicas bastante elaboradas como os métodos de Bönnemann¹⁰⁴ ou da síntese por precursores organometálicos¹⁰⁵.

O método Sol-gel surge como uma alternativa eficiente e viável se comparada a outras técnicas de deposição por ser bastante simples e apresentar resultados satisfatórios. Neste sentido, Suffredini e colaboradores sintetizaram um compósito de pó de carbono e Pt-RuO₂ pelo método Sol-gel. Este compósito foi fixado com Nafion[®] na superfície de um eletrodo de carbono vítreo objetivando realizar o estudo da oxidação do metanol em meio ácido¹⁰⁶. Desta forma, esta estratégia se mostrou viável e possibilitou a sua utilização sobre substratos de diamante¹⁰⁷ que apresentou valores de corrente capacitiva inferiores àqueles observados sobre

os eletrodos fixados em suporte de carbono vítreo. Assim, as propriedades catalíticas de novos catalisadores podem ser estudadas facilmente usando este tipo de procedimento sem a necessidade de usar uma grande quantidade de eletrodos de DDB como substrato. Assim sendo, parte dos catalisadores estudados neste trabalho foram preparados usando esta metodologia.

A Figura 1 apresenta as diferentes técnicas de deposição utilizadas neste projeto.

Figura 1 - Fluxograma-resumo das técnicas de deposição adotadas neste projeto

I.6. A Oxidação de Álcoois

Algumas substâncias orgânicas são consideradas alternativas promissoras como combustíveis para a conversão de energia eletroquímica. A oxidação eletroquímica de metanol e etanol tem recebido grande atenção em muitos grupos de pesquisa, justificado pelo desenvolvimento de sistemas eletroquímicos de conversão de energia mais eficientes e menos poluentes. Do ponto de vista tecnológico a oxidação de álcoois representa grande importância para o desenvolvimento de células a combustível. Estes dispositivos que podem operar

diretamente com metanol e etanol (DMFC e DEFC, siglas do inglês “Direct Methanol (or Ethanol) Fuel Cells”), vêm recebendo bastante atenção nos últimos anos^{108 - 112}.

O metanol tem sido considerado um bom combustível para aplicações em células a combustível por ser líquido a temperatura ambiente o que facilita a sua manipulação em comparação ao hidrogênio. Neste sentido, o etanol tem as mesmas boas características apresentadas pelo metanol e adicionalmente é menos tóxico e facilmente obtido valendo-se de processos de fermentação de biomassa proveniente de colheitas agrícolas que evitam o aumento das emissões de CO₂ na atmosfera. Além disso, a permeabilidade do etanol em membranas de Nafion[®] é muito menor do que a apresentada pelo metanol¹¹³, prevenindo o “*crossover*” do combustível que causa a despolarização do cátodo. O uso do etanol é especialmente interessante no Brasil pela alta disponibilidade deste bio-combustível. Entretanto, a oxidação completa de etanol é mais difícil de acontecer.

As células a combustível DMFC e DEFC são dispositivos nos quais ocorre a oxidação de um o álcool no ânodo e a redução do oxigênio no cátodo, produzindo energia elétrica “limpa”. Um dos maiores problemas a serem superados nestes dispositivos está relacionado à baixa performance dos eletrocatalisadores utilizados como ânodos.

Neste sentido, diferentes trabalhos aparecem com o único objetivo de encontrar um material anódico catalítico, ou seja, que oxide álcoois em baixos sobrepotenciais com corrente significativa^{114 - 118}.

Em meio ácido, a reação de oxidação do metanol pode, de maneira resumida, ser representada da seguinte forma¹¹⁹:

Esta reação pode ser também representada levando-se em consideração a formação de intermediários de reação conforme esquema a seguir:

O caminho 1 aponta para a formação de “venenos” catalíticos que se ligam fortemente à superfície eletródica como por exemplo o CO, enquanto que, o caminho 2 sugere a formação de intermediários reativos fracamente adsorvidos na superfície eletródica. As técnicas de EMIRS¹²⁰ (sigla do inglês: Electrochemically Modulated Infrared Spectroscopy) e FTIR¹²¹ (sigla do inglês: Fourier Transform Infrared Spectroscopy) são de fundamental importância para confirmar a presença de CO e COH, por exemplo, na superfície de materiais utilizados para realizar a oxidação do metanol.

O material eletródico mais investigado para realizar a oxidação do metanol, por excelência, é a platina. Sabe-se porém, que a platina possui uma forte afinidade pelos intermediários indesejáveis de reação necessitando da formação de espécies oxigenadas para oxidar o CO a CO₂, conforme esquema reacional apresentado a seguir:

A formação de espécies oxigenadas em eletrodos de platina inicia-se em sobrepotenciais relativamente altos (perto de 0,8 V *vs.* HESS, sigla do inglês: Hydrogen Electrode in the Same Solution), no qual deve ocorrer a formação de Pt-(OH) e PtO, inviabilizando a utilização deste material como ânodo.

A combinação da Pt com um segundo ou um terceiro metal é um modo conveniente de modificar as suas propriedades eletrocatalíticas. Entre os metais mais utilizados encontra-se o rutênio seguindo o mecanismo bifuncional¹²², segundo o qual o Ru ativa moléculas de água e provê locais preferenciais para a adsorção de -OH_{ads} a potenciais menos positivos do que a Pt.

Abundantes espécies -OH_{ads} são necessárias para oxidar completamente os intermediários adsorvidos até CO_2 . Alguns outros autores propõem que o Ru incrementa a velocidade de oxidação de metanol mediante um efeito eletrônico sobre os átomos de Pt vizinhos, este efeito é conhecido como o efeito ligante^{123,124} e propõe que o Ru pode acelerar a adsorção e dehidrogenação do metanol sobre sítios de Pt a baixos potenciais, ou que pode debilitar a ligação Pt-CO permitindo a oxidação de CO a potenciais mais baixos.

Entretanto, alguns trabalhos publicados pelo grupo da Profa. Rolison⁹⁵⁻⁹⁷ mostraram que um eletrocatalisador contendo Pt e óxidos de rutênio hidratados apresenta uma atividade catalítica para a reação de oxidação de metanol varias ordens de magnitude maior do que a liga metálica Pt-Ru. Neste sentido, recentemente Santos e colaboradores¹²⁵ usando a técnica de nanobalança eletroquímica de quartzo, demonstraram que a oxidação de metanol ocorre sem a participação do CO adsorbido nem outros intermediários também adsorvidos sobre um filme fino de RuO_2 obtido pelo método Sol-gel sobre um substrato de Pt no cristal de quartzo. Em outro reporte recente, Profeti e colaboradores¹²⁶ observaram uma contribuição benéfica do RuO_2 para a oxidação de metanol realizada sobre catalisadores em pó de Pt- RuO_2 preparados pela técnica de decomposição térmica de precursores poliméricos. Estas publicações reforçam a necessidade de estudar a atividade eletrocatalítica de óxidos metálicos frente às reações de oxidação eletroquímica de álcoois.

Por outro lado, muitos pesquisadores têm mostrado um grande interesse em produzir e aperfeiçoar as células a combustível que operam diretamente com etanol. Assim, Wang e colaboradores¹²⁷ realizaram um estudo em que foi promovida uma comparação entre uma célula a combustível que possuía um ânodo de Pt-Ru operando com metanol ou etanol. A conclusão foi que a performance dos dois combustíveis era bastante semelhante atestando a viabilidade do uso do etanol para este tipo de utilização.

Apesar dos avanços com respeito à elucidação dos mecanismos de reação envolvidos no processo de oxidação do etanol algumas controvérsias surgem na literatura por existirem uma série de intermediários de reação, o que dificulta bastante este tipo de proposição.

A oxidação do etanol pode ser simplificada pelo esquema reacional proposto a seguir:

A formação destes intermediários, da mesma forma que para o metanol, vêm sendo confirmada por diferentes técnicas como a cromatografia¹²⁸ (líquida e gasosa) e técnicas de espectroscopia de refletância in situ¹²⁹.

Os requerimentos multifuncionais de catalisadores para a oxidação direta de pequenas moléculas orgânicas incluem a habilidade de debilitar ou quebrar as ligações C-H, C-O ou ainda C-C, sugerindo que para um bom desempenho será necessário o uso de catalisadores binários, ternários ou ainda quaternários¹³⁰. Neste sentido, de Souza e colaboradores¹³¹ demonstraram que o ródio metálico usado em combinação com a Pt pode incrementar a atividade catalítica para a dissociação da ligação C-C do etanol. Esta característica é muito importante quando se deseja a oxidação completa de etanol mas, não é suficiente para produzir um catalisador eficiente desde que o Rh não diminui significativamente a barreira energética para a oxidação de CO. O que se acontece quando usados Pt e Ru juntos no catalisador. Conseqüentemente, um catalisador eficiente para esta reação poderia necessitar a presença de Pt, Rh e Ru para promover a dehidrogenação do etanol, a quebra da ligação C-C e o enfraquecimento da ligação CO-Pt. Assim, será estudada nesta tese a oxidação de metanol e etanol sobre catalisadores contendo estes metais.

Por outro lado, Ueda e colaboradores¹³² em comunicação recente, propuseram que o TaO_x inibe a adsorção de CO na Pt. Outros estudos mostraram que a atividade redox (múltiplos estados de oxidação) do MoO_x é altamente eficaz para a geração de espécies oxigenadas e conseqüentemente para a oxidação de CO na interface $\text{MoO}_x/\text{Pt-Ru}$ ¹³³. Por outro lado, estudos preliminares realizados no nosso grupo mostraram um bom desempenho na utilização de PbO_x na oxidação eletroquímica de metanol e etanol⁹¹. Também foi reportado recentemente que o catalisador $\text{Pt-RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{C}$ preparado pelo método Sol-gel apresenta uma atividade catalítica muito maior à observada sobre o compósito comercial $\text{Pt}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}/\text{C}$ (E-Tek) para a oxidação de etanol¹³⁴. Entretanto, todos estes materiais foram preparados sobre carbono Vulcan[®] ou são catalisadores não suportados como é o caso do $\text{MoO}_x/\text{Pt-Ru}$. Portanto, é importante estudar o desempenho de catalisadores contendo estes óxidos metálicos preparados pelo método Sol-gel e suportados direta ou indiretamente sobre uma superfície de diamante.

CAPÍTULO II: OBJETIVOS

Os objetivos deste projeto são:

- (i) Realizar estudos das propriedades eletroquímicas fundamentais do eletrodo de diamante dopado com boro (DDB), para assim otimizar o uso do mesmo em aplicações eletroquímicas, eletroanalíticas e tecnológicas. Para isto, propõe-se estudar o efeito da polarização catódica na morfologia da superfície do DDB, verificar a estabilidade (durabilidade) das propriedades eletroquímicas conferidas ao eletrodo com a polarização catódica e determinar a relação entre a quantidade de sítios ativos com o nível de dopagem dos eletrodos de DDB.
- (ii) Modificar diretamente as superfícies do DDB com óxidos de metais nobres (Pt, Ru, Rh) utilizando o método Sol-gel para produzir eletrodos com propriedades eletroquímicas diferentes às do DDB puro, testando a viabilidade do método Sol-gel para esta finalidade.
- (iii) Estudar a oxidação eletroquímica de etanol e metanol em meio ácido sobre estes eletrodos modificados diretamente, visando com estes estudos iniciais, desenvolver sistemas que possam ser aplicados em células a combustível.
- (iv) Modificar indiretamente superfícies de diamante dopado com boro. Para isto, procurar-se-á sintetizar compósitos de pó de carbono modificados com óxidos metálicos pelo método Sol-gel, que posteriormente serão fixados em suportes de DDB.

- (v) Estudar a oxidação eletroquímica de etanol e metanol em meio ácido sobre estes eletrodos modificados indiretamente, visando desenvolver diversos materiais que sejam altamente catalíticos para estas reações.

- (vi) Explorar o uso de pó de DDB modificado diretamente com óxidos metálicos de Pt e Ru, visando produzir um compósito com alta área superficial e testar a atividade catalítica do mesmo para a reação de oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido.

CAPÍTULO III: MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos realizados neste projeto subdividem-se em três etapas que são: (1) Estudos das propriedades eletroquímicas do eletrodo de diamante dopado com boro, (2) Estudos da oxidação eletroquímica de metanol e etanol sobre eletrodos de diamante dopado com boro modificados diretamente pelo método Sol-gel e (3) Estudos da oxidação eletroquímica de metanol e etanol sobre eletrodos de diamante dopado com boro modificados indiretamente pelo método Sol-gel. Os materiais e métodos descritos a seguir estão subdivididos da mesma forma para uma melhor compreensão e organização da tese.

Por outro lado, os termos “polarização catódica” e “pré-tratamento catódico” são equivalentes e serão utilizados indistintamente durante a exposição dos resultados obtidos nesta tese.

III.1. Materiais

III.1.1. Eletrodos

As placas de diamante utilizadas (1.2 cm x 1.2 cm) como eletrodo de trabalho e como suporte para as modificações diretas ou indiretas foram preparadas sobre silício no “*Centre Suisse d’Electronique et d’Microtechnique*”, Neuchâtel, Suíça.

Os eletrodos foram sintetizados pela técnica HF-CVD, com a temperatura do filamento compreendida entre 2440 e 2560 °C. A fase gasosa consistia em metano (CH₄) com excesso de H₂, sendo o gás de dopagem o trimetil-boro. Os eletrodos continham um filme fino de ouro pelo lado do silício para melhorar o contato elétrico. O grau final de dopagem dos diversos eletrodos utilizados foi de 300-400, 800, 2000, 4500-5000 e 8000 ppm de boro e será devidamente indicado nos experimentos.

Utilizou-se como eletrodo auxiliar para todas as medidas eletroquímicas uma placa de platina com área geométrica de aproximadamente $2,0\text{ cm}^2$, embutida em vidro temperado e fixada com resina epóxi para evitar infiltrações.

O sistema de referência utilizado em todo o trabalho foi o eletrodo de hidrogênio na mesma solução (HESS). Para produzir o hidrogênio no eletrodo utilizou-se uma solução de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$, que foi a concentração ácida de trabalho utilizada em todos os experimentos, aplicando-se um potencial negativo constante de aproximadamente $-3,0\text{ V}$, com o auxílio de uma fonte estabilizadora pelo tempo aproximado de 10 segundos.

Todos os potenciais apresentados nesta tese se encontram referidos a este sistema eletroquímico de referência.

III.1.2. Células Eletroquímicas

III.1.2.1. Célula Usada nos Estudos Eletroquímicos Fundamentais e com os Eletrodos Modificados Diretamente

Para realizar os estudos das propriedades eletroquímicas dos eletrodos de diamante dopado com boro e os estudos com os eletrodos modificados diretamente pelo método Sol-gel, foi desenvolvida uma cela eletroquímica que contem com um adaptador especial para fixar os eletrodos de DDB à célula, de tal forma que estes estivessem firmemente presos por meio de um O-ring de borracha. Este O-ring permitia uma área geométrica exposta à solução de $0,62\text{ cm}^2$.

O contato elétrico foi estabelecido por uma placa de cobre pelo lado do substrato de silício recoberto com um fino filme de ouro. Esta cela possuía também entrada e saída de gases e suporte para os eletrodos de referência e auxiliar. A célula de vidro Pyrex e o adaptador foram fabricados nas oficinas do Instituto de Química de São Carlos e a tampa de Teflon em nosso laboratório.

Na Figura 2 se apresentam 6 fotografias mostrando principalmente: as partes da célula eletroquímica (Figura 2a), a montagem da mesma (Figuras 2b-2e), assim como a célula eletroquímica montada com todos os eletrodos e com as facilidades para a entrada e a saída de gases (Figura 2f).

Figura 2 - Fotografias mostrando a montagem da cela eletroquímica: (a) peças da cela, adaptador e eletrodo de DDB, (b) eletrodo de DDB sendo colocado no adaptador, (c) Fixação do eletrodo de DDB no adaptador por meio de um O-ring, (d) Colocação do adaptador na cela de vidro, (e) adaptador e cela de vidro, ambos montados, (f) cela montada e em operação contendo os eletrodos de trabalho, referencia e auxiliar e a entrada de gases.

III.1.2.2. Célula Usada nos Estudos com o Diamante Modificado Indiretamente

Nos estudos da oxidação eletroquímica de metanol e etanol realizados sobre os eletrodos de diamante modificados indiretamente com pó de carbono catalisado, utilizou-se uma célula eletroquímica de um compartimento, com entrada e saída de gases e suporte para três eletrodos, conforme mostrado na representação esquemática da Figura 3. A célula de vidro foi fabricada na oficina do Instituto de Química de São Carlos e a tampa de Teflon em nosso laboratório.

Figura 3 - Representação esquemática da célula eletroquímica para três eletrodos, sendo constituída por: (1) Eletrodo Auxiliar, (2) Eletrodo de Referência, (3) Eletrodo de Trabalho, (4) Entrada e (5) Saída de Gases.

Na Figura 4A encontra-se apresentado o eletrodo de DDB utilizado como substrato para as modificações indiretas. O DDB foi colado sobre uma placa de cobre usando cola de prata e posteriormente com a finalidade de deixar exposta somente a superfície do diamante o restante do eletrodo foi isolado usando uma resina Araldite[®]. Observa-se ainda na Figura 4B uma quantidade de pó catalisado depositada sobre a superfície do DDB.

Figura 4 - (A) Eletrodo de DDB utilizado como substrato para as modificações indiretas e (B) uma quantidade de pó catalisado depositada sobre a superfície do DDB

III.1.3. Soluções de Trabalho

Na Tabela 1 encontram-se listados todos os reagentes utilizados neste trabalho com as suas respectivas procedências e purezas.

Todas as soluções aquosas deste projeto foram preparadas utilizando água proveniente do sistema Milli-Q da Milipore® (sistema de água ultrapura).

As medidas eletroquímicas e os tratamentos superficiais (polarizações catódica e anódica da superfície) deste trabalho foram realizados em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$).

A aferição das áreas eletroativas dos eletrodos modificados diretamente foi realizada utilizando-se uma solução contendo $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 1 - Procedência e pureza dos reagentes utilizados nesta tese

Reagente	Procedência	Pureza
Acetil-acetonado de Chumbo (II)	Aldrich [®]	97,0 %
Acetil-acetonado de Irídio (III)	Aldrich [®]	97,0 %
Acetil-acetonado de Platina (II)	Aldrich [®]	97,0 %
Acetil-acetonado de Ródio (III)	Aldrich [®]	97,0 %
Acetil-acetonado de Rutênio (III)	Aldrich [®]	97,0 %
Acetato dímero de Molibdênio (II)	Aldrich [®]	98,0 %
Acido Acético Glacial	Merck [®]	P.A. 99,8 %
Acido Fluorídrico	Nuclear [®]	P.A. 40 %
Acido Nítrico	J.T. Baker [®]	P.A.-C.A.S. 70,0 %
Acido Sulfúrico	Merck [®]	Suprapuro 96.0 %
Álcool Etílico Absoluto Anidro	J.T. Baker [®]	P.A.-C.A.S. 99,7 %
Álcool Isopropílico	Vetec	P.A. 99,5 %
Álcool Metílico	J.T. Baker [®]	P.A. 99,8 %
Etóxido de Tântalo (V)	Aldrich [®]	99,9 %
Hexaferrocianeto de Potássio trihidratado	Merck [®]	P.A.
Hidróxido de Amônia	Merck [®]	25,0 %
Nafion [®]	Aldrich [®]	5,0 %
Peróxido de Hidrogênio	Synth [®]	P.A.-C.A.S. 29 %

Para realizar os estudos da oxidação eletroquímica de etanol e metanol em meio ácido, utilizaram-se soluções alcoólicas com concentração fixa e igual a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, preparados na solução de ácido sulfúrico descrita anteriormente.

Nos estudos realizados com o intuito de determinar o estado da superfície dos eletrodos de DDB, foi usado o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$, para isto foram usadas soluções recentemente preparadas de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 previamente saturado com nitrogênio.

III.1.4. Equipamentos e Softwares Utilizados

As voltametrias cíclicas, cronoamperometrias e curvas de polarização em estado estacionário (diagramas de Tafel) foram realizadas em um potenciostato/galvanostato da Autolab modelo PGSTAT 30, acoplado a um microcomputador padrão IBM. As imagens de AFM foram obtidas em um microscópio de tunelamento e força atômica TM AFM Explorer da TopoMetrix®. Os clusters de óxidos metálicos foram preparados em uma mufla automatizada modelo EDGCON 3P da EDG Equipments. Os banhos de ultra-som para a limpeza dos substratos e para a homogeneização das soluções foram realizados em um aparelho de ultra-som “Thorniton® Sonicator”.

As medidas de difratometria de raios-X foram realizadas em um equipamento “Carl Zeiss-Jena, URD-6” que opera com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) varrendo a 1° min^{-1} para valores de 2θ entre 5° e 100° . Enquanto que um “Link Analytical QX-2000 microanalyser” acoplado a um microscópio eletrônico de varredura “LEO Mod. 440” foi utilizado para a realização das medidas de energia dispersiva de raios-X (EDX) e microscopias eletrônicas de Varredura (MEV) foram realizadas no mesmo equipamento.

As análises por Ramam foram realizadas usando um espectrofotômetro micro-Ramam monocromático e um detector CCD, usou-se uma excitação de 514 nm de longitude de onda, todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente e as curvas foram obtidas valendo-se de uma deconvolução dos picos do Ramam usando funciones Lorentzianas.

As análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS, sigla do inglês: X-Ray Photoelectron Spectroscopy) foram realizadas usando um espectrofotômetro analítico Kratos XSAM HS em alto vácuo (10^{-7} Pa) e como fonte de raios-X uma radiação não-monocromática de $\text{Al K}\alpha$ (1486,6 eV) operada com uma corrente de emissão de 10 mA e uma voltagem de 14 kV. Os espectros de alta resolução foram obtidos usando funciones gaussianas e a rotina dos mínimos quadrados para o ajuste dos picos.

Os textos foram digitados utilizando-se o editor Word for Windows 2003, em um sistema operacional Windows XP, ambos da Microsoft® e os dados provenientes de todos os aparelhos foram tratados utilizando-se o software Origin 7.0 da Microcal®.

III.2. Métodos

III.2.1. Estudos das Propriedades Eletroquímicas do DDB

Sabe-se que a polarização catódica é uma maneira simples e rápida de ativar a superfície do diamante. Por este motivo, estudou-se o efeito do tempo de exposição às condições atmosféricas de eletrodos de DDB pré-tratados catodicamente, com a finalidade de determinar se estes eletrodos perdem as suas propriedades eletroquímicas com o tempo (dinamicidade da superfície), assim como a relação desta dinamicidade com o nível de dopagem.

Inicialmente foi estudada a diferencia nas respostas eletroquímicas do eletrodo de DDB após as diversas polarizações, como são a catódica, anódica e térmica, usando para esta finalidade a técnica de voltametria cíclica. Para isto, diversos eletrodos de DDB como recebidos foram sujeitos aos diferentes pré-tratamentos detalhados a seguir (cada eletrodo foi sujeito somente a um tipo de pré-tratamento):

- (i) Tratamento anódico: aplicação de 3,0 V *vs.* HESS durante 30 min em solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, correspondente à passagem de uma densidade de carga de ~6 C cm⁻².
- (ii) Tratamento catódico: aplicação de -3,0 V *vs.* HESS durante 3 e 30 min em solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, correspondente à passagem de uma densidade de carga de ~40 C cm⁻² e ~600 C cm⁻² respectivamente.
- (iii) Tratamento Térmico: a 400 °C durante 30 min em um forno e em atmosfera de oxigênio.

As variações na diferença dos valores de potencial de pico anódico e catódico (ΔE_p) do sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ foram acompanhadas com o tempo após polarização catódica. Paralelamente, a fim de entender a variação do estado da superfície com o tempo foram realizadas medidas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, verificando desta forma as variações nas terminações da superfície do eletrodo de DDB como recebido, depois de polarizado catodicamente (-3,0 V vs. HESS, 30 min) e após um mês de exposição às condições ambientais.

A superfície de um eletrodo de DDB como recebido e após pré-tratado catodicamente a -3,0 V vs. HESS durante 30 min, foi estudada também usando a técnica de espectroscopia Ramam, para monitorar possíveis mudanças estruturais no DDB antes e após a polarização.

Posteriormente, como uma segunda etapa dos estudos das propriedades eletroquímicas do DDB, foi determinado o efeito da polarização catódica na morfologia da superfície do DDB usando microscopia eletrônica de varredura. Assim, para o estudo da estabilidade mecânica do DDB depois de repetidas polarizações catódicas, alguns eletrodos de DDB com 800 ppm de boro foram inicialmente submetidos a algumas etapas de polarização catódica potencioestática, cada etapa consistia em polarização a -3,0 V vs. HESS durante 30 min. Enquanto que outros eletrodos foram submetidos a algumas etapas de polarização catódica galvanostática (aplicando -600 C cm^{-2} em cada etapa) até passar uma densidade de carga de aproximadamente -14000 C cm^{-2} , ambos em solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

Finalmente, se estudou a relação entre quantidade de sítios ativos disponíveis no eletrodo com o nível de dopagem do mesmo e com a degradação física ocasionada por polarizações catódicas repetitivas. Para isto, foram realizadas curvas de polarização em estado estacionário e em modo potencioestático para a reação de desprendimento de Hidrogênio em meio ácido, usando diagramas de Tafel para comparar os resultados obtidos sobre os diversos eletrodos com distintas dopagens (300, 800, 2000 e 8000 ppm de boro) e sobre o eletrodo de

DDB com 800 ppm de boro que sofreu diversas polarizações catódicas galvanostáticas repetitivas e posteriormente foram realizadas voltametrias cíclicas sobre os mesmo eletrodos mas usando o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$.

Deve-se enfatizar que todos os valores da variação dos potenciais dos picos catódico e anódico (ΔE_p), reportados nesta tese, foram calculados usando o primeiro ciclo voltamétrico.

III.2.2. Modificações Superficiais Diretas

III.2.2.1. Preparação das Soluções Precursoras e Aplicação

As soluções precursoras utilizadas no método Sol-gel foram preparadas em uma mistura contendo álcool isopropílico + ácido acético glacial (3:2, v/v)⁷³, utilizando-se acetil-acetonatos de platina, rutênio e ródio. As concentrações finais de cada uma destas soluções foram de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Estas soluções foram homogeneizadas utilizando-se um banho de ultra-som pelo tempo aproximado de 5 minutos.

A aplicação da solução precursora na superfície do diamante foi realizada por pincelamento, utilizando-se um pincel Tigre nº 1, após cada pincelada, o eletrodo era colocado em uma mufla a 80 °C pelo tempo de 5 minutos para secagem. Este procedimento era repetido por dez vezes para o estudo da estabilidade da Pt sobre o DDB e quinze vezes na preparação dos eletrodos de Pt, Pt-RuO₂ e Pt-RuO₂-RhO₂ que foram usados no estudo das reações de oxidação eletroquímica de metanol e etanol. Depois de realizadas as aplicações, os materiais foram densificados pelo tempo de 1 hora em mufla sob temperatura de 400 °C e em atmosfera de Argônio.

III.2.2.2. Preparação da Superfície e Estudo da Estabilidade dos Compósitos

Inicialmente, foram realizadas modificações diretas na superfície do DDB com Pt, com o objetivo de testar a viabilidade do método Sol-gel para esta finalidade, assim como de estudar a estabilidade das partículas depositadas na superfície.

Todos os eletrodos de diamante utilizados para as modificações diretas continham 800 ppm de boro. Devido a que, a superfície dos eletrodos de DDB como recebidos é altamente hidrofóbica, a deposição de partículas pelo método Sol-gel era dificultada, produzindo depósitos muito finos e que careciam de estabilidade. Desta forma, com a finalidade de viabilizar o método e aumentar a estabilidade dos depósitos sobre o eletrodo de DDB, foram inicialmente realizados depósitos de Pt pelo método Sol-gel sobre superfícies de DDB que sofreram um pré-tratamento catódico a $-3,0\text{ V vs. HESS}$ durante 30 min (que tinha demonstrado ser eficiente na ativação dos eletrodos) e sobre superfícies de DDB que sofreram um pré-tratamento térmico a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min.

Posteriormente, alguns eletrodos modificados com Pt com prévio pré-tratamento térmico a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min, foram recobertos com $40\text{ }\mu\text{L}$ de uma solução contendo 0,5 % de Nafion[®], a que foi seguidamente evaporada sobre a superfície usando um fluxo de ar quente.

A estabilidade dos depósitos dos diferentes eletrodos foi testada por comparação das suas respostas voltamétricas iniciais e as observadas após 1000 ciclos potenciostáticos, realizados entre as reações de decomposição da água em solução de ácido sulfúrico, usando uma velocidade de varredura de 500 mV s^{-1} . Finalmente, o eletrodo que mostrou maior estabilidade (pré-tratado termicamente e recoberto um filme de Nafion[®]) teve a estabilidade testada durante a oxidação eletroquímica de etanol (1000 ciclos potenciostáticos e 4 horas de operação contínua a 650 mV vs. HESS).

III.2.2.3. Caracterização e Estudos da Atividade Eletrocatalítica dos Eletrodos Modificados Diretamente

Após determinadas as condições de pré-tratamento e deposição que rendem eletrodos modificados com boa estabilidade do depósito de Pt, foram preparados eletrodos de DDB

modificados com Pt, Pt-RuO₂ e Pt-RuO₂-RhO₂ pelo método Sol-gel (prévio pré-tratamento térmico).

Com o objetivo de avaliar as áreas eletroativas destes novos materiais, foram realizadas medidas de voltametria cíclica comparativa com um eletrodo de disco de Pt com área eletroativa conhecida e polido com uma suspensão de alumina em pó $\phi = 0,25 \mu\text{m}$ em solução $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de K₄[Fe(CN)₆] + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H₂SO₄. Resultados estes que serão apresentados mais adiante e que mostraram um aumento significativo nas áreas superficiais do diamante.

A atividade catalítica destes novos materiais para as reações de oxidação eletroquímica de metanol e etanol, foi testada usando as técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e curvas de polarização em estado estacionário (diagramas de Tafel) para avaliar a eficiência dos mesmos frente à oxidação destes álcoois.

Foram ainda utilizadas as técnicas de microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura para avaliar as superfícies do diamante puro e das superfícies que sofreram modificações diretas. Também, estas superfícies modificadas foram caracterizadas pelas técnicas de Difractometria de Raios-X (DRX) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDX), com o objetivo de determinar a composição cristalográfica e dimensão dos cristalitos, bem como realizar uma análise semiquantitativa dos metais depositados.

III.2.3. Modificações Superficiais Indiretas

Para realizar as modificações indiretas do diamante foram sintetizados compósitos de pó de carbono modificados com óxidos metálicos pelo método Sol-gel, que posteriormente foram fixados em suportes de DDB. Nesta parte do trabalho foram utilizados os óxidos metálicos de Pt, Ru, Ir, Ta, Pb, Mo e Rh. A avaliação do desempenho catalítico dos novos compósitos foi realizada usando as técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e

curvas de polarização em estado estacionário (diagramas de Tafel) e os novos compósitos foram caracterizados por DRX e EDX.

III.2.3.1. Preparação dos Compósitos de Pó de Carbono Modificados

Foram preparados compósitos com composições metálicas binárias, ternárias e quaternárias, com uma proporção atômica fixa dos metais (vide dentro dos parênteses), os que se encontram listados a seguir:

- (i) Binários: PtRu (50:50), PtPb (50:50), PtIr (50:50), PtMo (50:50), PtRh (50:50) e PtTa (80:20).
- (ii) Ternários: PtRuMo (50:25:25), PtRuRh (50:25:25) e PtRuTa (50:25:25)
- (iii) Quaternários: PtRuTaPb (40:20:20:20), PtRuTaMo (40:20:20:20), PtRuTaIr (40:20:20:20), PtRuIrMo (40:20:20:20), PtRuIrPb (40:20:20:20) e PtRuRhPb (40:20:20:20)

Os compósitos foram preparados utilizando o pó de carbono Vulcan[®] XC72-R como substrato. Para comparação, foram utilizados pós de carbono comerciais da E-TEK, modificados com platina e com Pt-Ru (relação atômica de 75%Pt – 25%Ru). A carga dos catalisadores preparados pelo método Sol-gel foi de 15 % em massa.

Estes depósitos também foram efetuados utilizando-se o método Sol-gel, partindo-se das soluções precursoras de acetil-acetonatos de Pt, Ru, Ir, Rh, e Pb, cada uma com a mesma concentração ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e usando soluções de etóxido de Ta(V) e de acetato dímero de Mo (II), cada uma com a mesma concentração ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Todas as soluções precursoras foram preparadas em uma mistura contendo álcool isopropílico + ácido acético glacial (3:2, v/v). Uma vez preparadas as soluções precursoras, quantidades apropriadas destas soluções ou de misturas das mesmas eram adicionadas ao pó de carbono para se obter a carga de catalisador e a composição metálica desejada. Estes depósitos eram realizados

juntando-se o pó de carbono em um recipiente adequado (cadinho) e misturando-se pequenas quantidades da mistura de soluções de Sol-gel, produzindo-se assim uma espécie de lama negra. Esse procedimento era realizado de maneira que a solução recobrisse todo o pó de carbono, mas, evitando excessos de solução no sistema para minimizar as perdas de material. Após evaporação de toda a solução, o sistema era tratado num forno à temperatura de 400 °C e em atmosfera de Ar por uma hora.

III.2.3.2. Fixação dos Compósitos em Suporte de Diamante

O procedimento utilizado foi similar ao descrito por Schmidt e colaboradores¹³⁵. Assim, quantidades de 0,008 g dos compósitos sintetizados eram adicionadas a 200 µL de uma solução 0,5 % de Nafion[®] (Aldrich[®], solução a 5 % em álcoois alifáticos) e 1000 µL de água deionizada. Esse sistema era posteriormente submetido a um banho de ultra-som por 5 minutos para uma completa homogeneização. Após isso, 30 µL desta “tinta” produzida era transferida para um eletrodo de diamante com área geométrica aproximada de 0,55 cm². Finalmente o eletrodo era colocado em estufa por 1 hora sob temperatura de 80 °C para a evaporação dos solventes.

III.2.3.3. Caracterização e Estudos da Atividade Eletrocatalítica dos Compósitos

Os pós de carbono modificados foram caracterizados pelas técnicas de Difractometria de Raios-X e Energia Dispersiva de Raios-X, com o objetivo de determinar a composição cristalográfica e dimensão dos cristalitos, bem como realizar uma análise semiquantitativa dos metais depositados.

A atividade eletrocatalítica destes novos materiais para as reações de oxidação eletroquímica de metanol e etanol, foi testada usando as técnicas de voltametria cíclica,

cronoamperometria e curvas de polarização em estado estacionário (diagramas de Tafel) para avaliar a eficiência dos mesmos frente à oxidação destes álcoois.

III.2.4. Diamante Dopado com Boro em Pó

III.2.4.1. Preparação do DDB em Pó

Os eletrodos de diamante utilizados para produzir o pó de DDB continham 4500-5000 ppm de boro. Inicialmente os eletrodos foram imersos durante 10 min numa solução de limpeza⁸¹ contendo $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, nas seguintes proporções volumétricas: 1:1:5; seguidamente, estes eletrodos foram enxaguados varias vezes com água ultra pura. A dissolução do substrato de silício foi realizada a temperatura ambiente em uma mistura de ácido fluorídrico, ácido nítrico e ácido acético¹³⁶. A relação volumétrica $\text{HF}:\text{HNO}_3$ foi 2:1, e o ácido acético foi adicionado para evitar uma reação muito violenta. Finalmente, os filmes de DDB sem substrato foram enxaguados varias vezes com água ultra pura, secos por um fluxo de N_2 e finalmente moídos usando um almofariz.

. III.2.4.2. Preparação do Compósito de Pó de DDB Modificado e Fixação dos Compósitos em Suporte de Diamante

Antes da deposição dos catalisadores no pó de DDB, este foi submetido a um pré-tratamento térmico a 400 °C durante 30 min. Seguidamente, foi preparado um compósito de pó de DDB contendo os metais Pt e Ru com uma relação atômica de 75:25 usando a metodologia descrita na seção III.2.3.1. A carga de catalisador usada foi de 20% em massa com relação à massa do pó de DDB.

Uma vez preparado o compósito de pó de diamante catalisado, este foi fixado em um substrato de DDB usando a metodologia descrita na seção III.2.3.2. Este pó catalisado foi

então caracterizado por MEV, EDX, DRX e a determinação da área eletroativa do eletrodo preparado desta forma foi realizada usando a metodologia descrita na seção III.2.2.3.

O estudo da reação de oxidação de metanol em meio ácido, foi realizado sobre este eletrodo de pó de diamante catalisado fixado num eletrodo de diamante e para efeitos de comparação sobre um eletrodo de DDB contendo um pó de carbono catalisado comercial Pt-Ru/C da E-Tek com relação atômica entre os metais Pt:Ru de 75:25 e 20 % de carga de catalisador em massa, usando as técnicas de voltametria cíclica e curvas de polarização em estado estacionário (diagramas de Tafel).

CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados que serão apresentados neste capítulo encontram-se agrupados em quatro partes distintas que são: (i) Estudos das propriedades eletroquímicas e caracterização da superfície do diamante dopado com boro; (ii) modificação direta da superfície do diamante com diferentes óxidos metálicos usando o método Sol-gel, para estudar a oxidação eletroquímica de etanol e metanol em meio ácido sobre estes eletrodos modificados diretamente, visando desenvolver sistemas que possam ser aplicados em células a combustível; (iii) modificação indireta da superfície do DDB, pela síntese e fixação de compósitos de pó de carbono previamente modificados pelo método Sol-gel com platina e óxidos metálicos, visando promover a oxidação de metanol e etanol em meio ácido e (iv) produção de pó de DDB e posterior modificação direta com óxidos metálicos de Pt e Ru, para testar a atividade catalítica do mesmo para a reação de oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido.

IV.1. Estudos das Propriedades Eletroquímicas Fundamentais do Diamante

IV.1.1. Estudos Iniciais

Inicialmente foi estudado o efeito de três diferentes pré-tratamentos superficiais encontrados na literatura, na resposta eletroquímica de eletrodos de DDB. Estes pré-tratamentos são: o pré-tratamento térmico (400 °C, 30 min em atmosfera de oxigênio), o pré-tratamento anódico (3,0 V, 30 min) e o pré-tratamento catódico (-3,0 V, 30 min).

Assim, a Figura 5A apresenta o efeito destes pré-tratamentos na janela eletroquímica de potencial em meio ácido, de eletrodos de DDB com 800 ppm de boro. Nesta figura podem se observar diferenças significativas nas janelas eletroquímicas de potencial realizadas sobre um eletrodo como recebido e sobre outras amostras da mesma composição que sofreram os

diversos pré-tratamentos. Claramente, se observa que todos os pré-tratamentos favorecem a adsorção de espécies envolvidas na reação de desprendimento de oxigênio, que acontece desta forma a potenciais menos positivos.

Figura 5 –Efeito do tipo de pré-tratamento realizado, sobre a janela eletroquímica de potencial apresentada por eletrodos de DDB com 800 ppm de boro em solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ registradas a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Experimentos realizadas sobre um eletrodo como recebido, e sobre amostras depois de 30 min de pré-tratamentos: anódico (3,0 V), catódico (-3,0 V) e térmico (400 °C), usando celas de: (A) um compartimento e (B) dois compartimentos e contra eletrodo de DDB.

No caso dos pré-tratamentos anódico e térmico, isto é provavelmente devido a espécies oxigenadas introduzidas na superfície do eletrodo durante os pré-tratamentos, enquanto que, no caso do eletrodo pré-tratado catódicamente pode estar relacionado a um aumento da condutividade da superfície do eletrodo de DDB como consequência deste pré-tratamento, fato que será discutido mais adiante nesta tese.

Por outro lado, esta figura também mostra que a ocorrência da reação de desprendimento de hidrogênio é favorecida somente pelo pré-tratamento catódico, como já foi descrito anteriormente por Suffredini e colaboradores²³.

Entretanto, observa-se também nesta figura, que o eletrodo de diamante dopado com boro apresenta além de uma extensa janela eletroquímica, baixíssimos valor de correntes capacitivas em um longo intervalo de potenciais. Sendo assim, este material eletródico é um bom candidato para a realização de estudos eletroquímicos sem a interferência das reações de decomposição da água.

Com a finalidade de excluir a possibilidade de contaminação da superfície do DDB com platina (do eletrodo auxiliar) durante o pré-tratamento catódico, foi realizada uma experiência similar à apresentada na Figura 5A (pré-tratamento catódico), mas, usando um eletrodo de DDB como recebido como eletrodo de trabalho e usando um eletrodo auxiliar de DDB durante o pré-tratamento catódico e as voltametrias cíclicas, usando ainda uma cela de dois compartimentos separada por uma membrana de Nafion[®]. Os resultados obtidos nestas condições foram qualitativamente idênticos aos mostrados na Figura 5A, (Figura 5B).

Posteriormente, estudou-se o efeito destes pré-tratamentos na resposta eletroquímica apresentada por eletrodos de DDB quando usado o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ em meio ácido (Figura 6). Desta forma, observa-se na Figura 6 que a cinética da reação do par redox é muito afetada pelos diferentes pré-tratamentos. O pré-tratamento catódico facilita esta reação redox, conduzindo a uma resposta reversível, com uma variação nos potenciais de pico anódico e catódico (ΔE_p) de 60 mV e uma relação das correntes de pico de oxidação e redução ($I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}}$) de aproximadamente 1,0. A linha base obtida para o eletrodo pré-tratado catodicamente revela uma superfície limpa sem a presença de processos faradáicos, com exceção de um pequeno sinal anódico no final da varredura. Este pequeno sinal foi atribuído à presença de pequenas quantidades de carbono do tipo sp^2 , como uma impureza da superfície^{33,137}.

Por outro lado, os pré-tratamentos anódico e térmico produzem superfícies que desfavorecem a cinética desta reação, resultando em respostas voltamétricas quase-

reversíveis, com valores de ΔE_p de 1010 mV e 440 mV, sobre as superfícies pré-tratadas anódica e termicamente, e relações de I_p^{ox}/I_p^{red} iguais a 1,5 e 1,3 respectivamente.

Figura 6 - Efeito do tipo de pré-tratamento na resposta eletroquímica apresentada por eletrodos de DDB com 800 ppm de boro em solução aquosa $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Experimentos realizados sobre um eletrodo como recebido, e sobre amostras após 30 min de pré-tratamentos: anódico (3,0 V), catódico (-3,0 V) e térmico (400 °C). Inclui-se a resposta do branco para o eletrodo pré-tratado catodicamente. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Os resultados comparativos mostrados nas Figuras 5 e 6 confirmam claramente que o eletrodo de DDB pré-tratado catodicamente (terminações superficiais de H) apresenta uma grande melhora nas respostas eletroquímicas, com uma superfície aparentemente mais condutora. Conseqüentemente, é este pré-tratamento o mais interessante para aplicações analíticas e eletroquímicas do eletrodo de DDB, como também foi anteriormente reportado no nosso grupo de pesquisa²⁵. Por tanto, mais adiante serão investigados: a estabilidade da resposta eletroquímica de superfícies de DDB pré-tratadas “catodicamente” com o tempo de exposição ao ar, assim como o efeito do pré-tratamento catódico na estrutura física do eletrodo.

Uma outra característica importante a ser mencionada, é que, a extensão da janela eletroquímica de potencial apresentada por um eletrodo de DDB com 800 ppm de boro em meio ácido, depois de ser pré-tratado catodicamente, é altamente dependente da duração do pré-tratamento (Figura 7). A janela de potencial diminui de 3,9 V sobre o eletrodo como recebido para 3,4 V depois de 3 min de pré-tratamento e para 3,1 V depois de 30 min de pré-tratamento catódico a -3,0 V.

Figura 7 - Efeito do tempo de pré-tratamento catódico na janela eletroquímica de potencial apresentada por eletrodos de DDB com 800 ppm de boro em solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Experimentos realizados sobre um eletrodo como recebido e sobre outras amostras da mesma composição depois de pré-tratamento catódico a -3,0 V usando diferentes tempos (t_{pc} = tempo de pré-tratamento catódico). $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$

Estes resultados mostram que tempos de pré-tratamento bastante curtos têm um efeito significativo na resposta eletroquímica do eletrodo de DDB. Este efeito pode ser também observado quando é estudada a resposta eletroquímica dos mesmos eletrodos usando o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$, como pode ser observado na Figura 8. Claramente, a reversibilidade deste sistema aumenta significativamente, até mesmo depois que tempos de pré-tratamento tão

curtos quanto 3 segundos. O valor do ΔE_p diminui de ~400 mV sobre o eletrodo como recebido para 110 mV, 72 mV e 60 mV depois de tempos de pré-tratamento de 3 s, 3 min e 30 min, respectivamente. Assim, podemos afirmar que um tempo de pré-tratamento de 30 min é o suficientemente alto para conduzir a uma resposta eletroquímica totalmente reversível do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ e conseqüentemente a uma superfície eletródica altamente condutora.

Figura 8 - Efeito do tempo de pré-tratamento catódico na resposta eletroquímica apresentada por eletrodos de DDB com 800 ppm de boro em solução aquosa $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , registradas a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Experimentos realizados sobre um eletrodo como recebido e sobre outras amostras da mesma composição após pré-tratamento catódico a $-3,0 \text{ V}$ usando diferentes tempos (t_{pc}).

Adicionalmente, foi realizado o estudo do efeito da polarização catódica ou anódica na resposta eletroquímica do eletrodo de DDB (800 ppm de boro) usando para esta finalidade voltametrias cíclicas realizadas utilizando o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ a distintas velocidades de varredura. Assim, a Figura 9 apresenta as voltametrias cíclicas realizadas sobre um eletrodo de DDB após ter sido polarizado catodicamente durante 30 min a $-3,0 \text{ V}$, usando velocidades

de varredura que foram variadas desde 5 até 1000 mV s^{-1} . Pode ser observar claramente nesta figura que o sistema apresenta uma resposta totalmente reversível com valores de ΔE_p que variam entre 59 e 61 mV (apresentados na Tabela 2) e valores de $I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}}$ que variam entre 0,96 e 1,00.

Figura 9 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) obtidos sobre um eletrodo de DDB com 800 ppm de boro após pré-tratamento catódico a -3,0 V por 30 min, em solução aquosa 1,0 mmol L^{-1} de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 , registrados usando distintas velocidades de varredura (indicadas na figura).

Por outro lado, o eletrodo polarizado anodicamente (30 min a 3,0 V) obviamente mostra-se muito menos condutor o que diminui a velocidade de transferência de carga de esta reação, mostrando respostas marcadamente quase-reversíveis no intervalo de velocidades utilizado (Figura 10). Embora a diminuição da velocidade de varredura diminua o ΔE_p do sistema e aproxime o valor da relação $I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}}$ para perto de 1 (Tabela 2) esta ainda não é suficiente para que o eletrodo apresente uma resposta reversível.

Tabela 2 – Relação das correntes de pico de oxidação e redução (I_p^{ox}/I_p^{red}) e diferença dos potenciais anódico e catódico (ΔE_p), referente às Figuras 9 e 10.

Eletrodo	Como recebido		Polarizado anodicamente		Polarizado catodicamente	
	I_p^{ox}/I_p^{red}	ΔE_p	I_p^{ox}/I_p^{red}	ΔE_p	I_p^{ox}/I_p^{red}	ΔE_p
1	1,03	77,9	1,04	479,0	1,00	60
5	1,04	78,7	1,28	613,3	0,96	59,4
10	1,05	87,1	1,02	710,2	1,00	59,5
20	1,08	96,0	1,27	686,4	0,98	59,4
50	1,20	119,2	1,95	833,4	0,97	59,8
100	1,31	147,0	1,85	884,1	0,98	59,8
200	1,45	195,4	1,76	938,9	0,98	60,3
300	2,32	251,1	1,50	1012,0	0,97	61,1
500	2,36	253,5	1,47	1015,4	0,97	61,4
1000	3,70	294,5	1,46	1075,7	0,98	61,5

Figura 10 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) obtidos usando o par redox $Fe(CN)_6^{3-/4-}$, sobre um eletrodo de DDB com 800 ppm de boro, depois de pré-tratamento anódico a 3,0 V por 30 min, em solução aquosa 1,0 mmol L⁻¹ de $K_4[Fe(CN)_6]$ + 0,5 mol L⁻¹ de H_2SO_4 , registrados usando distintas velocidades de varredura (indicadas na figura).

A marcante diferença do efeito dos pré-tratamentos catódico e anódico é ainda observada na Figura 11A, onde se observa uma grande dependência do potencial de pico anódico em função da velocidade de varredura no eletrodo anodizado e, em menor grau, no eletrodo como recebido. Já o eletrodo polarizado catodicamente mostra-se independente da velocidade de varredura, que é um critério a mais, que demonstra a reversibilidade do sistema sobre o eletrodo com esta polarização.

Na Figura 11B pode-se observar que em todos os casos a I_{pa} é proporcional a $v^{1/2}$, indicando que o processo de oxidação é controlado por difusão e não pela adsorção de espécies (similarmente à redução). Adicionalmente, um gráfico de $\log I_{pa}$ versus o $\log v$ mostrou-se linear e com inclinações de 0,53 sobre o eletrodo polarizado tanto catódica quanto anodicamente (Figura 12), confirmando que o processo é controlado pela difusão das espécies para o eletrodo.

Figura 11 – (A) Gráfico da variação do potencial de pico anódico (E_{pa}) em função da velocidade de varredura (v) e (B) Gráfico da variação da corrente de pico anódico (I_{pa}) em função da velocidade de varredura (v), realizados usando o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , sobre um eletrodo de DDB com 800 ppm de boro: como recebido (estrelas vermelhas), após pré-tratamento catódico a $-3,0 \text{ V}$ por 30 min (quadrados pretos) e após pré-tratamento anódico a $3,0 \text{ V}$ por 30 min (esferas azuis), referentes às Figuras 9 e 10.

Figura 12- Gráfico do logaritmo da corrente de pico anódico (I_{pa}) em função do logaritmo da velocidade de varredura (v), referente às Figuras 9 e 10.

Conjuntamente às medidas eletroquímicas, foram realizadas medidas usando microscopia Raman, com a finalidade de monitorar possíveis mudanças estruturais no DDB antes e após a polarização catódica. Assim, os resultados das medidas de espectroscopia Raman (Figura 13) realizadas sobre o eletrodo de DDB (800 ppm de boro) antes e depois de pré-tratado catodicamente (-3,0 V, 30 min) mostram que este pré-tratamento não introduz diferenças estruturais detectáveis, nem mudanças significativas na relação de carbono sp^2/sp^3 no filme de DDB. Os sinais de carbono de sp^3 (pico agudo observado em $\sim 1332 \text{ cm}^{-1}$) e impurezas de carbono sp^2 (pico largo em $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$) são muito similares nos dois eletrodos, o que indica que a melhora na resposta eletroquímica apresentada pelo eletrodo pré-tratado catodicamente (Figuras 5, 6 e 9) é devida somente a mudanças superficiais, provavelmente nas terminações superficiais do filme de DDB (principalmente terminações hidrogênio). Neste sentido foi relatado na literatura³⁹⁻⁴³ que a superfície do diamante não dopado apresenta-se condutora quando contém terminações hidrogênio e isolante quando contém terminações oxigênio.

Figura 13 - Espectros de Raman obtidos sobre um eletrodo de DDB com 800 ppm de boro, como recebido (a) e após pré-tratamento catódico (-3 V, 30 min) (b). Excitação de 514 nm.

Mais ainda, a superfície do diamante com terminações H se torna isolante quando aquecido a vácuo a temperaturas maiores do que $700\text{ }^{\circ}\text{C}^{138}$, temperatura que conduz à eliminação do hidrogênio da superfície do diamante. Porém, a condutividade é restabelecida quando o diamante é hidrogenado novamente por um tratamento de plasma de Hidrogênio. De acordo com Hayashi e colaboradores¹³⁹, a condutividade superficial do diamante com terminações hidrogênio encontra-se na faixa entre 10^{-6} e 10^{-4} S, devido a portadores de carga do tipo *p* (lacunas na camada perto da superfície) com uma concentração lateral na faixa de 10^{12} até 10^{13} cm^{-2} e com mobilidade entre 10 e $100\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Assim, terminações hidrogênio são necessárias para a existência desta condutividade superficial que, no caso do DDB, permitiria a condução de regiões que não contem boro para o interior do eletrodo.

Por outro lado, se a superfície do diamante é isolante (terminações O), nenhuma condutividade para o seio do eletrodo é possível. Portanto, em eletrodos com baixa dopagem, pode ser assumida a existência de uma condutividade mista na superfície do DDB, devido a

áreas com alto conteúdo de boro e áreas com menor ou nenhuma concentração de boro, mas com terminações hidrogênio, e conseqüentemente condutoras. Estes dois tipos de áreas devem estar em contato elétrico com regiões ricas em boro no seio do diamante, levando à existência de caminhos de condução⁴⁵.

IV.1.2. Dependência do Estado da Superfície com o Tempo

Um fato importante observado no nosso laboratório, é que a superfície do eletrodo de DDB apresenta um comportamento eletroquímico dinâmico após ter sido pré-tratada catodicamente, ou seja, apresenta uma perda da atividade eletrocatalítica para o sistema reversível $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ em função do tempo de exposição às condições atmosféricas.

O efeito da exposição ao ar na resposta eletroquímica de um eletrodo de DDB com 800 ppm de boro e pré-tratado catodicamente pode ser observado na Figura 14. Esta figura mostra a mudança no ΔE_p observado usando o sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ com o tempo de exposição ao ar de dois eletrodos que receberam pré-tratamentos catódicos diferentes (3 e 30 min a -3,0 V).

Se o eletrodo de DDB é pré-tratado somente 3 min, o valor do ΔE_p muda de 71 mV logo após realizado o pré-tratamento, para 97 mV depois de 45 horas de exposição à atmosfera. Similarmente, quando o eletrodo de DDB é pré-tratado 30 min, o ΔE_p muda de 60 mV para 85 mV, depois de 45 horas de exposição às condições atmosféricas. Conseqüentemente, as mudanças no ΔE_p são aproximadamente as mesmas (25 mV) nas primeiras 45 horas de exposição ao ar. Estas mudanças devem estar relacionadas à perda de hidrogênio superficial, devido à oxidação da superfície pelo oxigênio atmosférico, ou por outras espécies (HCO_3^- , OH^-) usualmente contidas na fina camada de água formada naturalmente na superfície de sólidos expostos à atmosfera^{39,43}.

Figura 14 – (A) Valores de ΔE_p observados para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em função do tempo de exposição ao ar, medidos sobre eletrodos de DDB com 800 ppm de boro após pré-tratamento catódico a $-3,0 \text{ V}$ durante: 3 min (●) e 30 min (◆), (B) Continuação do estudo até 100 dias. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Continuando a segunda experiência mostrada na Figura 14A mas, usando um tempo maior (Figura 14B), podemos observar que o ΔE_p aumenta até um valor de aproximadamente 290 mV depois de 100 dias de exposição do eletrodo às condições atmosféricas.

Estes resultados indicam claramente a necessidade de se voltar a pré-tratar catodicamente o eletrodo de DDB antes de realizar algum experimento eletroquímico, para se obter resultados reprodutíveis e confiáveis, especialmente, se o eletrodo não foi utilizado por um longo período de tempo.

A Figura 15 mostra alguns exemplos dos voltamogramas cíclicos referidos ao estudo mostrado na Figura 14B. Nesta figura, pode se observar claramente a perda da reversibilidade do sistema em estudo com o tempo de exposição ao ar.

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) obtidos usando o par redox $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em função do tempo de exposição ao ar, medidos sobre um eletrodo de DDB com 800 ppm de boro logo após pré-tratamento catódico a $-3,0 \text{ V}$ durante 30 min e a diferentes tempos de estocagem do eletrodo nas condições atmosféricas (t_{dp} = tempo depois da polarização), como indicado na figura. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Com o intuito de entender estes fenômenos superficiais foram realizadas medidas usando a técnica de XPS para determinar a quantidade de oxigênio na superfície de eletrodos de DDB com 800 ppm de boro. Os espectros foram registrados entre as energias de ligação de 0 e 1300 eV e revelaram somente a presença de carbono e oxigênio na superfície do eletrodo de DDB logo após pré-tratamento catódico a $-3,0 \text{ V}$ durante 30 min (Figura 16). A relação oxigênio/carbono (O/C) calculada usando os espectros de XPS foi de 3,3% sobre o eletrodo de DDB logo após pré-tratamento catódico. A relação de oxigênio/carbono obtida em um eletrodo de DDB como recebido (cortado pelo fabricante da mesma peça da qual se cortou o eletrodo que foi pré-tratado catodicamente) foi de 5,0%. Este menor valor da relação O/C

encontrada logo após o pré-tratamento é presumivelmente devido a uma mudança de sítios com terminações superficiais O para sítios com terminação H durante o tratamento.

Este eletrodo pré-tratado catodicamente foi então exposto à atmosfera durante um mês; depois disto, a relação O/C foi calculada e ficou entorno de 9,1%. A exposição do eletrodo pré-tratado catodicamente ao ar indubitavelmente conduz a um aumento do conteúdo superficial de oxigênio. Isto pode explicar a perda de condutividade do eletrodo, como também o aumento no ΔE_p observado para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ com o tempo de exposição ao ar. Porém, não está ainda claro o porque a amostra "como recebida" apresenta um conteúdo de oxigênio relativamente baixo, apesar do fato que o eletrodo foi exposto ao ar durante um longo tempo desde a data de fabricação.

Figura 16 - Espectro de XPS registrado na superfície do eletrodo de DDB logo após pré-tratamento catódico a -3,0 V durante 30 min.

A Figura 17 mostra os detalhes da deconvolução do pico do C 1s obtido por XPS para o eletrodo pré-tratado catodicamente, depois de ser exposto à atmosfera durante um mês. Podem ser observados quatro picos de deconvolução diferentes, correspondendo às diferentes energias de ligação do carbono¹⁴⁰: pico 1 - 286,4 eV (C=O); pico 2 - 283,3 eV (C-C, sp²); pico 3 - 284,5 eV (C-C, sp³), e pico 4 - 285,3 eV (C-O e C-O-C). A contribuição percentual de cada um destes picos para todas as amostras de eletrodos de DDB analisados por XPS é mostrada na Tabela 3.

Além do aumento no conteúdo superficial de oxigênio quando o eletrodo foi exposto ao ar (já discutido em parágrafos anteriores), observa-se também que os conteúdos de carbono sp² foram bastante baixos ($\leq 6\%$), o que está de acordo com o pequeno e largo pico observado nos espectros de Raman em $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ (vide Figura 13).

Figura 17 - Deconvolução do pico relativo às ligações do carbono C 1s, obtido no espectro de XPS, registrado na superfície do eletrodo de DDB após um mês de ter sido pré-tratado catodicamente a -3,0 V durante 30 min.

Tabela 3 - Abundancias relativas obtidas por XPS das formas do carbono sobre eletrodos de DDB com 800 ppm.

Conteúdo sobre a superfície do eletrodo (%)				
Energia de ligação (eV)	Formas do carbono	Como recebido	Logo após pré-tratamento catódico*	30 dias após o pré-tratamento catódico
283,5	C-C (sp ²)	4	5	6
284,4	C-C (sp ³)	72	75	64
285,5	C-O e C-O-C	20	17	25
286,4	C=O	4	3	5

*pré-tratamento catódico: -3,0 V por 30 min.

Neste contexto, Kulesza e colaboradores¹⁴¹ reportaram a oxidação espontânea de superfícies hidrogenadas de diamante não dopado. Estes autores explicaram os resultados obtidos usando o modelo dipolo, de acordo com o qual, a adsorção química de átomos de hidrogênio com eletronegatividade menor do que a do carbono, pré-induz à acumulação de buracos ou lacunas na região subsuperficial do diamante. Semelhantemente, a acumulação de elétrons é possível pela adsorção química de oxigênio, que resulta em uma depleção de buracos devido ao incremento da condutividade de tipo *n*. Assim, quando as superfícies hidrogenadas de diamante não dopado entram em contato com o ar, uma degradação da camada de hidrogênio acontece por oxidação, seguida da deterioração da condutividade elétrica da superfície a longo prazo. A taxa de aumento da resistência da superfície foi calculada para ser aproximadamente $(10 \pm 6) \text{ k}\Omega \text{ mês}^{-1}$.

Pode-se supor que o principio do aumento da resistência superficial de eletrodos hidrogenados de diamante não dopado expostos ao ar é similar ao apresentado pelos eletrodos de DDB nas mesmas condições. Isto poderia explicar a perda da reversibilidade do sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ sobre estes eletrodos, como foi mostrado nas Figuras 14 e 15. Mais ainda, se correlacionamos este principio com os resultados obtidos por XPS, em que, podemos observar

que após um mês de exposição ao ar, o valor da relação O/C aumentou de 3,3% para 9,1% (uma diferença de 5,8%), e que, em este mesmo tempo, o valor do ΔE_p teve um incremento de 85 mV (vide Figura 14), podemos assumir que essas mudanças na reversibilidade do sistema $\text{Fe(CN)}_6^{4-/3-}$ (dinamicidade superficial) são devidas à perda de hidrogênio superficial decorrentes da oxidação da superfície do eletrodo pelo oxigênio do ar.

É importante ressaltar que o comportamento apresentado pelos eletrodos de DDB com 800 ppm de boro também foi qualitativamente similar ao apresentado por amostras com outros níveis de dopagem, embora, a magnitude dos efeitos varia consideravelmente com este parâmetro (Figura 17).

Desta forma, o comportamento dinâmico da superfície do eletrodo de DDB mostra-se também dependente do seu nível de dopagem, sendo que esta dinamicidade é inversamente proporcional ao teor de boro do eletrodo. Assim, observa-se na Figura 18 que as variações nos valores do ΔE_p para o par redox $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$, medidos logo após o pré-tratamento catódico e após ~240 h de exposição do eletrodo ao ar foram de 40 mV, 39 mV, 10 mV e 6 mV, para os eletrodos contendo 300 ppm, 800 ppm, 2000 ppm e 8000 ppm de boro, respectivamente. Certamente, podemos concluir que o comportamento dinâmico da resposta eletroquímica do eletrodo de DDB é inversamente dependente ao nível de dopagem do eletrodo, o que sugere um efeito estabilizante da terminação H pelo conteúdo de boro na superfície.

Sabe-se que o DDB mostra diferentes taxas de transferência de carga, provavelmente devido a uma distribuição não uniforme do boro na superfície do filme, com locais onde o nível de dopagem é alto, exibindo cinéticas rápidas e locais onde o nível de dopagem é baixo, exibindo cinética lenta⁴⁵. Como o nível de dopagem na superfície é importante para a condutividade do eletrodo, eletrodos de diamante com altos níveis de dopagem têm uma densidade de estados superficiais (lacunas) mais elevada, e, conseqüentemente, a condutividade superficial devida a sítios de diamante com terminação H é menos importante.

Assim, a diminuição progressiva da taxa de transferência de elétrons com o tempo destes eletrodos, deveria ser menos pronunciada como se observo na Figura 18.

Figura 18 - Efeito da exposição ao ar no ΔE_p do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$, medidos sobre eletrodos de DDB pré-tratados catodicamente (-3,0 V por 30 min) com diversos níveis de dopagem, como indicado na figura. Dados obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos registrados em uma solução aquosa $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Neste sentido, Liao e colaboradores¹⁴², usando a técnica de análise por detecção do recuo elástico (ERDA, sigla do inglês: Elastic Recoil Detection Analysis), mostrou que a concentração de hidrogênio superficial em eletrodos de DDB aumenta com o teor de boro na superfície (nível de dopagem). Por outro lado, Lombardi e colaboradores¹⁴³ reportaram que é energeticamente mais favorável para o hidrogênio se ligar aos dopantes do diamante (nesse caso boro, enxofre ou fósforo).

Assim, eletrodos com maior nível de dopagem e, por conseguinte, maior teor de boro superficial, deveriam apresentar interações mais fortes com o hidrogênio do que eletrodos com baixa dopagem. Como resultado disto, eletrodos com altos níveis de dopagem (8000 e

2000 ppm de boro) perdem mais lentamente o hidrogênio superficial e, conseqüentemente, a reversibilidade quando comparados a eletrodos moderadamente dopados (300 e 800 ppm de boro), vide Figura 18.

Deve ser ressaltado que o ΔE_p observado para o par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ e medido imediatamente depois do pré-tratamento catódico sobre os eletrodos de DDB com 8000, 2000, 800 e 300 ppm de boro foi de 59, 60, 61 e 75 mV, respectivamente (Figura 18). De fato, como todos os eletrodos sofreram o mesmo pré-tratamento (-3,0 V durante 30 min), a cinética de reação mais lenta apresentada pelo eletrodo com 300 ppm de boro poderia ser devida à condutividade mista pré-suposta anteriormente, devida primeiramente a sítios com alto conteúdo de boro (altamente condutores) e posteriormente a sítios de diamante com terminação H (com condutividade moderada). Neste caso, a deficiência de sítios ativos por causa da baixa concentração de boro superficial poderia ser o fator limitante da cinética da reação.

Finalmente, em vista que o comportamento eletroquímico dinâmico de eletrodos de DDB mostrou-se inversamente dependente ao seu nível de dopagem e tendo por base alguns resultados relatados na literatura, podemos supor a existência de uma condutividade mista na superfície dos eletrodos de DDB com baixa dopagem, devido a áreas com alto conteúdo de boro e a áreas com menor ou nenhuma concentração de boro, mas com terminações hidrogênio; estas áreas devem estar em contato elétrico com regiões ricas em boro no seio do diamante, levando à existência de caminhos de condução.

IV.1.3. Degradação Superficial do Eletrodo de DDB e Dependência das Propriedades Eletroquímicas com o Nível de Dopagem

Já foi mostrado que a aplicação de um pré-tratamento catódico produz superfícies de DDB altamente condutoras e que há necessidade de se voltar a pré-tratar catodicamente o

eletrodo de DDB antes de realizar algum experimento eletroquímico, para se obter resultados reprodutíveis e confiáveis. Assim sendo, é de grande importância o estudo da estabilidade mecânica da superfície do eletrodo após pré-tratamentos catódicos repetitivos.

Para realizar estes estudos, alguns eletrodos de DDB com 800 ppm de boro foram inicialmente submetidos a algumas etapas de polarização catódica potenciostática. Cada etapa consistia em polarização a -3,0 V durante 30 min. Outros eletrodos foram submetidos a algumas etapas de polarização catódica galvanostática (aplicando -600 C cm^{-2} em cada etapa) até passar uma densidade de carga de aproximadamente -14000 C cm^{-2} . Nos dois casos foi usada uma solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

A polarização catódica foi realizada em etapas devido ao intenso incremento da temperatura da solução como resultado da polarização. O aumento de temperatura produzido por 30 min de polarização a -3,0 V foi de $\sim 29^\circ\text{C}$, valor este determinado usando uma cela de dois compartimentos (60 ml) e usando dois eletrodos de DDB com 800 ppm de boro como ânodo e cátodo ($A_{\text{geométrica}} = 0,36 \text{ cm}^2$).

A Figura 19 mostra algumas micrografias obtidas por MEV (amplificação de 40000 vezes) sobre estes eletrodos pré-tratados e para fines de comparação, apresenta-se também uma micrografia realizada sobre um eletrodo de DDB como recebido.

Nesta figura se observa que o eletrodo como recebido e o eletrodo depois de 30 min ($\sim -600 \text{ C cm}^{-2}$) de polarização catódica apresentam a mesma e bem conhecida estrutura piramidal da superfície do DDB^{36,144}. Portanto, não é observada nenhuma degradação superficial aparente com este tempo de polarização. Entretanto, o eletrodo que sofreu 180 min ($\sim -6000 \text{ C cm}^{-2}$) de polarização catódica, ou seja, seis etapas de 30 min cada uma, apresenta um polimento apreciável da superfície. Uma degradação superficial bastante similar foi observada num eletrodo de DDB que sofreu polarizações galvanostáticas passando até -6000

C cm^{-2} . Por outro lado, uma expressiva degradação superficial é observada sobre o eletrodo que sofreu polarização catódica galvanostática até passar -14000 C cm^{-2} .

Como recebido

30 min a -3,0 V

180 min a -3,0 V

Até -14 000 C cm^{-2}

Figura 19 - Microfotografias obtidas por MEV com ampliação de 40000 vezes, realizadas sobre distintas superfícies de eletrodos de DDB com 800 ppm de boro: como recebido, depois de 30 min de polarização catódica em meio ácido a $-3,0 \text{ V}$ ($\sim -600 \text{ C cm}^{-2}$), depois de 180 min de polarização a $-3,0 \text{ V}$ ($\sim -6000 \text{ C cm}^{-2}$) e depois de polarização galvanostática em etapas de -600 C cm^{-2} usando 1 A cm^{-2} , até passar uma densidade de carga de -14000 C cm^{-2} .

Assim, fica evidente que extensivas polarizações catódicas conduzem a uma degradação física importante da superfície do DDB, inclusive com o desprendimento do filme em algumas áreas, como pode ser observado na Figura 19. As áreas escuras desta figura correspondem a locais do filme de diamante destacados ou desprendidos. Neste contexto, durante experimentos de erosão de diamante não dopado produzido pela técnica de CVD, um desprendimento progressivo de camadas da interface filme-substrato foi relatado em outros estudos¹⁴⁵.

Observando a degradação física mostrada na Figura 19 e considerando estudos que mostram que a superfície do diamante pode ser degradada significativamente por erosão³⁷, podemos assumir que o polimento inicial e posterior degradação da superfície do DDB é principalmente devido a um processo de erosão cavitativa. Assim, a importante degradação física (erosão) observada no eletrodo após passar $-14\,000\text{ C cm}^{-2}$, pode ser devida ao longo tempo de polarização realizado sobre o mesmo e à força e agressividade adicionais do processo de erosão cavitativa resultantes do aumento da temperatura³⁷.

A Figura 20A apresenta os cronoamperogramas de algumas polarizações catódicas sucessivas realizadas em modo potenciostático (cada etapa de $-3,0\text{ V}$ por 30 min) sobre um eletrodo de DDB com 800 ppm de boro. Devido à erosão da superfície durante a polarização, em outras palavras, à formação de microcavidades na superfície do eletrodo, se observa um aumento aparente na área eletroquimicamente ativa, observada após cada estágio de polarização.

A densidade de corrente (calculada usando a área geométrica) apresenta inicialmente valores entre $0,15$ e $0,30\text{ A cm}^{-2}$ durante a primeira polarização, e atinge aproximadamente $0,90\text{ A cm}^{-2}$ na polarização número 12. Similarmente, a densidade de carga (determinada usando a área geométrica) apresenta um valor de 600 C cm^{-2} durante a primeira polarização o qual é incrementado até quase 1500 C cm^{-2} durante a duodécima polarização (Figura 20B).

Com a finalidade de estudar o efeito da degradação física da superfície do eletrodo nas propriedades eletroquímicas do mesmo, foram realizadas curvas de polarização em estado estacionário (modo potenciostático), para a reação de desprendimento de hidrogênio (representadas como diagramas de Tafel) e voltametrias cíclicas usando o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/3-$, ambos em meio ácido. Estes experimentos foram realizados também sobre outros eletrodos de diamante com distintos níveis de dopagem, mas não erosionados.

Figura 20 – (A) Polarizações catódicas comparativas do eletrodo de DDB com 800 ppm de boro, a $-3,0 \text{ V}$ durante 30 min em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Numero de polarização: 1ª (preto), 2ª (vermelho), 3ª (amarelo), 4ª (verde), 9ª (azul) e 12ª (lilás), (B) densidade de carga determinada durante cada polarização usando a área geométrica do eletrodo.

A Figura 21 apresenta os diagramas de Tafel realizados para a RDH. Pode se observar nesta figura que a resposta dos diversos eletrodos usados é altamente dependente da dopagem dos mesmos, uma vez que os valores da densidade de corrente medidos em potenciais similares é proporcional à quantidade de dopante que o eletrodo apresenta. De fato, a densidade de corrente observada sobre um eletrodo contendo 8000 ppm de boro é varias ordens de magnitude maior do que as observadas sobre outros eletrodos com menor dopagem. Assim, o eletrodo com 300 ppm de boro aparece com a menor densidade de corrente, aproximadamente 4 ordens de magnitude menor do que sobre um eletrodo com 800 ppm de boro.

Como a reação de desprendimento de hidrogênio é uma reação catalítica, que precisa de sítios ativos disponíveis no eletrodo para a adsorção inicial do átomo de hidrogênio, pode-se dizer que este aumento nos valores da densidade de corrente observado com o aumento da dopagem é devido ao aumento na quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do

eletrodo, que estariam presumivelmente diretamente relacionados à quantidade de boro superficial.

Neste contexto, Cai ¹⁴⁶ estudou a reação de desprendimento de hidrogênio sobre Pt e sobre diamante dopado e não dopado com boro usando a teoria mecânico-quântica. Esses cálculos mostraram que o diamante não dopado é um eletrocatalisador muito pobre para esta reação e que a reatividade do DDB é atribuída à formação de átomos de hidrogênio fracamente adsorvidos, que são possíveis devido à presença de átomos de boro na superfície e na subsuperfície do DDB. Fato este que corrobora a relação direta entre a quantidade de sítios ativos do eletrodo com o nível de dopagem do mesmo observada na Figura 21.

Figura 21 – Diagramas de Tafel realizados em estado estacionário (modo potenciostático) para a reação de desprendimento hidrogênio, realizada sobre eletrodos de DDB polarizados catodicamente a -3,0 V por 10 min e com diferentes níveis dopagem: (●) 300 ppm, (■) 800 ppm, (▼) 2000 ppm, (▲) 8000 ppm e (★) 800 ppm depois de passar - 14000 C cm⁻². Solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

Entretanto a Figura 21 também mostra que o eletrodo de DDB com 800 ppm de boro e grandemente erosionado (polarizado até passar -14 000 C cm⁻²) apresenta uma grande

ativação na resposta eletroquímica, com um incremento de quase 12 vezes na densidade de corrente (determinada usando a área geométrica) quando comparado a um eletrodo de DDB da mesma dopagem, mas que foi submetido somente a uma polarização a -3,0 V por 10 min (para evitar a degradação da superfície). Assim, a enorme ativação observada no eletrodo erosionado até mostrar densidades de corrente similares ou ainda um pouco maiores do que as observadas sobre um eletrodo com 2000 ppm de boro, indica que a degradação superficial conferida ao eletrodo com a polarização catódica extensiva, provavelmente expõe uma maior quantidade de boro para a superfície, pela formação de cavidades por erosão cavitativa.

Por outro lado, este aumento na densidade de corrente com o aumento do nível de dopagem não foi anteriormente observado nem reportado quando usados os pares redox usualmente estudados na literatura ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$, entre outros) que são reações de esfera externa e controladas por difusão.

Neste sentido, a Figura 22 apresenta a resposta dos eletrodos de DDB usados nas curvas da Figura 21 usando o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$. Nenhuma mudança significativa é observada nesta figura, indicando que este tipo de processo não é afetado pela quantidade de sítios ativos na superfície (ou sítios provavelmente bloqueados), e desta forma, as superfícies dos eletrodos estariam atuando provavelmente como eletrodos com superfícies com condutividade heterogênea^{147,148}, ou seja, sítios ricos em boro que apresentariam uma alta condutividade e sítios de diamante com terminação hidrogênio com menor condutividade ou como arranjos de microeletrodos¹⁴⁹, como será discutido a seguir.

Holt e colaboradores⁴⁵ mostraram que a superfície de eletrodos de DDB com baixo nível de dopagem é predominantemente isolante, com algumas áreas condutoras que apresentam atividade eletroquímica distribuídas não uniformemente, mas associadas aos bordos de grão, onde a quantidade de boro é maior. Estas áreas de maior condução também aumentavam quando o nível de dopagem era incrementado. Em outras palavras, as

propriedades elétricas aparecem não homogêneas através da superfície. Resultados similares foram reportados recentemente por Wilson e colaboradores⁴⁶ usando as técnicas de AFM com sonda condutora e a técnica de microscopia eletroquímica de varredura.

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) obtidos usando o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), medidos sobre eletrodos de DDB com distintas dopagens e sobre um eletrodo com 800 ppm erosionado pela passagem de -14000 C cm^{-2} , todos eles polarizados catodicamente a $-3,0 \text{ V}$ por 10 min antes das medidas. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Com o intuito de melhor entender este fenômeno, foram realizadas voltametrias cíclicas usando o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sobre o eletrodo erosionado e após polarizado anodicamente (10 C cm^{-2}) ou catodicamente (-10 C cm^{-2}), usando velocidades de varredura muito baixas (Figura 23).

A polarização catódica foi realizada no modo galvanostático a 1 A cm^{-2} passando -10 C cm^{-2} porque foi demonstrado num estudo realizado em conjunto com o Laboratório de Pesquisa em Eletroquímica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos que esta carga é suficientemente alta para permitir que eletrodos de DDB com

concentrações de boro entre 800 e 8000 ppm apresentem uma resposta reversível do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, sem produzir nenhuma degradação física aparente na superfície dos mesmos. Sendo assim, esta é uma polarização catódica mínima e ideal para deixar a superfície do eletrodo de DDB com uma alta condutividade. Já a polarização anódica até passar 10 C cm^{-2} conduz a uma superfície muito menos condutora com respostas marcadamente quase reversíveis.

Figura 23 - Voltamogramas cíclicos (primeiro ciclo) obtidos usando o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), medidos sobre o eletrodo de DDB com 800 ppm de boro que foi erosionado pela passagem de -14000 C cm^{-2} . Eletrodo polarizado anodicamente passando 10 C cm^{-2} (curva azul) e polarizado catodicamente -10 C cm^{-2} (curva preta) ambos usando $\pm 1 \text{ A cm}^{-2}$. $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$.

Os resultados obtidos usando uma velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ (Figura 23) mostram que o eletrodo polarizado catodicamente apresenta uma resposta quase reversível com um ΔE_p de 66 mV e uma relação de $I_p^{\text{ox}}/I_p^{\text{red}}$ de 1,22. Neste sentido, foi reportado pelo grupo do Prof. Compton^{147,148}, que eletrodos com superfícies heterogêneas (micropartículas

de ouro depositadas sobre carbono pirolítico modificado com antraquinona), ou seja sítios da superfície com maior condutividade do que os outros, apresentam respostas quase reversíveis e que se aproximam da reversibilidade quando a quantidade de sítios altamente condutores é alta. Este poderia ser o caso do eletrodo polarizado catodicamente, o qual teria sítios com uma alta condutividade (presumivelmente ricos em boro) e sítios com menor condutividade, (presumivelmente diamante com terminação hidrogênio). Entretanto, foi mostrado também experimental e teoricamente que eletrodos com sítios parcialmente bloqueados na superfície, comportam-se como arranjos de microeletrodos^{148,149}. Assim, eletrodos com sítios parcialmente bloqueados dependendo do tamanho e da separação dos sítios condutores apresentam uma resposta sigmoidal. Esta resposta sigmoidal é característica da difusão esférica, que apresenta uma maior contribuição em microeletrodos e em arranjos de microeletrodos, quando as camadas de difusão não se sobrepõem.

Nesses eletrodos parcialmente bloqueados, dependendo da velocidade de varredura utilizada, se produzirá um aumento ou uma diminuição na largura da camada de difusão. Assim, quando são usadas altas velocidades de varredura, a largura camada de difusão é pequena comparada com o tamanho dos microeletrodos. Consequentemente, a difusão radial não tem uma contribuição importante e o arranjo se comportará similarmente a um eletrodo de tamanho convencional devido à superposição das camadas de difusão como foi observado na Figura 22. Por outro lado, se a velocidade de varredura é suficientemente baixa, a largura da camada de difusão é da mesma ordem de grandeza do tamanho dos microeletrodos e menor do que a distancia de separação entre os mesmos no arranjo. Consequentemente, a difusão esférica será a responsável pelo transporte de massa, obtendo-se respostas sigmoidais.

Neste contexto, pode ser observado na Figura 23 que o eletrodo polarizado anodicamente mostra uma resposta sigmoidal. Desta forma, considerando estes resultados somados aos relatados por Holt e colaboradores⁴⁵, por Wilson e colaboradores⁴⁶ discutidos

anteriormente e os reportados pelo grupo do Prof. Compton¹⁴⁷⁻¹⁴⁹, podemos afirmar que a resposta sigmoideal observada no eletrodo polarizado anodicamente deve-se a que a superfície encontra-se parcialmente bloqueada (diamante com terminações oxigênio). Assim, os sítios ricos em boro formam um arranjo disperso de microeletrodos na superfície do eletrodo.

Foi demonstrado recentemente^{147,150} que a superfície do grafite pirolítico altamente orientado é altamente heterogênea, consistindo em terraços de grafite plano basal separados por defeitos de grafite plano terminal (edge). Estes defeitos formam arranjos de microeletrodos separados pelo grafite de plano basal, que é praticamente inerte eletroquimicamente e as respostas voltamétricas obtidas sobre este tipo de carbono são devidas principalmente a estes defeitos.

Assim, o fato que a voltametria cíclica do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ usando uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} (Vide Figura 22) não se mostre sensível à quantidade de sítios ativos do eletrodo (dopagem), pode ser devido a que o eletrodo apresenta superfícies altamente heterogêneas e a resposta depende da largura da camada de difusão ou seja da velocidade de varredura utilizada e da separação dos sítios ativos altamente condutores na superfície. Para uma determinada velocidade de varredura e se os sítios estão suficientemente espaçados, a resposta voltamétrica total é a somatória das respostas individuais de todos os microeletrodos. Entretanto, se o espaçamento é menor ou os sítios com alta condutividade estão separados por sítios menos condutores, as camadas de difusão se sobreporão e a resposta total será menor do que a prevista pela somatória dos microeletrodos e o arranjo mostrará o comportamento de um eletrodo convencional¹⁵¹.

Finalmente, considerando estes resultados e outros reportados na literatura^{37,45,46,147-149}, pode ser suposto que o aumento na quantidade de sítios ativos observado no eletrodo de 800 ppm que foi extensivamente pré-tratado catodicamente (vide Figura 21) é devido à erosão da superfície (formação de micro cavidades) produzida durante a polarização, expondo mais

boro à superfície, e aumentando a região da superfície altamente condutora do DDB. Por conseguinte, um eletrodo com 800 ppm de boro apresenta uma quantidade de sítios ativos semelhante à observada em um eletrodo de DDB com 2000 ppm de boro.

É importante ressaltar que todos os eletrodos utilizados nesta tese apresentam respostas qualitativamente similares às observadas na Figura 23 sobre o eletrodo de DDB com 800 ppm de boro erosionado. Ou seja, os eletrodos com distintas dopagens usados nesta tese apresentam uma superfície heterogênea (sítios ricos em boro que apresentariam uma alta condutividade e sítios de diamante com terminação hidrogênio com menor condutividade), quando polarizados catodicamente e parcialmente bloqueada (diamante com terminações oxigênio) quando polarizados anodicamente, formando arranjos de microeletrodos (provavelmente sítios ricos em boro).

Para finalizar os estudos acerca do comportamento eletroquímico dos eletrodos de DDB com distintas dopagens mostra-se a relação entre o nível de dopagem dos eletrodos com a largura da janela de potencial em meio ácido dos mesmos.

Assim, na Figura 24 pode se observar que a largura da janela de potencial é inversamente dependente ao nível de dopagem do eletrodo. Enquanto maior o nível de dopagem menor a janela de potencial observada (duas reações catalíticas), devido à maior condutividade superficial do eletrodo que, por sua vez, é devido à quantidade de sítios ativos (presumivelmente boro) presentes no eletrodo. Consequentemente, o eletrodo com menor dopagem apresenta a maior janela de potencial.

Figura 24 - Efeito do nível de dopagem na janela eletroquímica de potencial apresentada por eletrodos de DDB como recebidos em uma solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , registradas a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

IV.2. Modificações Diretas da Superfície do DDB

IV.2.1. Estabilidade dos depósitos

Após fazer uma revisão dos trabalhos publicados na literatura que mostraram a deposição direta de Platina sobre superfícies de DDB^{84,85}, sabe-se, que a baixa estabilidade das partículas de Pt depositadas sobre o DDB é um problema a ser resolvido, e por isto, forma parte dos objetivos da presente tese. Por este motivo, inicialmente foram realizados estudos para conseguir depositar partículas de Pt, que por sua vez, apresentem um bom contato elétrico com a superfície do DDB, elevada pureza e elevada estabilidade.

Desta forma, foram inicialmente realizados depósitos de Pt metálica (ver seção IV.2.2,1.) pelo método Sol-gel sobre superfícies de DDB que sofreram um pré-tratamento catódico a $-3,0 \text{ V}$ durante 30 min (que tinha demonstrado ser eficiente na ativação dos eletrodos de DDB) e sobre superfícies de DDB que sofreram um pré-tratamento térmico a 400

°C durante 30 min, uma vez que no método Sol-gel o material é submetido a elevadas temperaturas.

A caracterização eletroquímica dos eletrodos foi realizada inicialmente usando a técnica de voltametria cíclica realizada em meio ácido (solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄). A Figura 25 apresenta as respostas eletroquímicas obtidas usando um eletrodo de DDB com 800 ppm de boro antes (curva preta) e depois de modificado com Pt (curva vermelha). Observa-se nessa figura, que depois que a superfície do DDB foi modificada, ambas as reações de decomposição da água se tornam muito mais rápidas, devido ao efeito catalítico da Pt, em claro contraste com a baixa atividade da superfície do DDB para a decomposição de água, como foi reportado anteriormente²³.

Figura 25 - Voltametrias cíclicas (estado estacionário) realizadas sobre a superfície do eletrodo de DDB com 800 ppm de boro sem modificação (linha preta) e após modificação com clusters de Pt (linha vermelha) em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$).

Alem disso, sobre o eletrodo modificado observam-se os processos superficiais típicos de um eletrodo de Platina policristalina, como são: a adsorção e desorção de hidrogênio entre 0,05 e 0,3 V, assim como a formação de óxidos na região de 0,9 até 1,4 V e a redução dos

mesmos em 0,7 V vs. HESS. Estes resultados indicam que as partículas de Pt apresentam um bom contato elétrico com a superfície do diamante e elevada pureza.

A Figura 26 apresenta duas micrografias obtidas por MEV, com ampliações de 1000 (Figura 26A) e 20000 vezes (Figura 26B), tiradas sobre um eletrodo de DDB pré-tratado termicamente e posteriormente modificado com Pt pelo método Sol-gel. Observa-se nessa figura, que há uma distribuição irregular dos *clusters* na superfície do diamante, com tamanhos que variam entre 10 e 100 μm (regiões claras na Figura 26A) o que indica uma deposição heterogênea dos clusters na superfície. Uma micrografia registrada numa região escura da micrografia apresentada na Figura 26A, mas com uma maior ampliação (Figura 26B), mostra nanopartículas com forma esférica e tamanhos próximos de 50 nm.

Por outro lado, a porcentagem atômica de Pt sobre este eletrodo modificado, obtida por EDX, foi de aproximadamente 0,1%, o que mostra que pequenas quantidades de Pt têm um efeito muito significativo no comportamento do eletrodo, como apresentado na Figura 25, sugerindo também uma excelente distribuição das partículas, que resulta em uma grande área superficial de Pt exposta.

Figura 26 – Micrografias obtidas por MEV sobre a superfície do eletrodo de Pt/DDB preparado pelo método Sol-gel, usando duas ampliações: (A) 1000 vezes e (B) 20000 vezes.

A estabilidade dos diversos depósitos realizados sobre eletrodos de DDB pelo método Sol-gel, foi testada por comparação da resposta que foi observada antes e depois de 1000 ciclos de varredura de potencial entre as reações de decomposição da água, em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ usando uma velocidade de varredura de 500 mV s^{-1} .

O estudo da estabilidade dos depósitos é mostrado na Figura 27. Nessa figura pode-se observar que a estabilidade dos clusters de Pt é função dos pré- e pós-tratamentos da superfície. Assim, uma perda significativa da Pt após 1000 ciclos voltamétricos é observada sobre um eletrodo de Pt/DDB previamente pré-tratado catodicamente (Figura 27A). Já a estabilidade do eletrodo pré-tratado termicamente antes da modificação superficial, apresenta-se muito mais elevada (Figura 27B),

Posteriormente, alguns eletrodos modificados com Pt, após o eletrodo de DDB ter sido previamente pré-tratado termicamente, foram recobertos com $40 \mu\text{L}$ de uma solução contendo $0,5 \%$ de Nafion[®], a que foi seguidamente evaporada sobre a superfície usando um fluxo de ar quente. O estudo de estabilidade sobre este eletrodo mostrou uma elevada estabilidade (Figura 27C).

Uma avaliação quantitativa da carga relacionada à desorção de Hidrogênio para cada eletrodo (gráficos inseridos na Figura 27) mostra perdas de aproximadamente 34% (A), 8% (B) e desprezível (C), após os 1000 ciclos. Assim, estes resultados indicam claramente que o método de Sol-gel produz depósitos de Pt mais estáveis sobre DDB, do que outros métodos reportados na literatura (por exemplo: 65% de Pt desprendida quando depositada por eletrodeposição)⁸⁴, ainda quando é usado o pré-tratamento catódico.

Entretanto, o uso de um pré-tratamento térmico incrementa consideravelmente a estabilidade e, quando recoberto com um filme de Nafion[®], o desprendimento dos clusters metálicos é desprezível. Assim, esta metodologia simples e de baixo custo produz eletrodos

catalíticos estáveis, com possíveis aplicações como sensores e como anodos para serem usados em células a combustível, entre outros.

Figura 27 - Voltametrias cíclicas comparativas entre o segundo (pontos vermelhos) e depois de 1000 ciclos de varredura (linhas pretas), em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, registrados sobre os eletrodos de Pt/DDB preparados depois de: pré-tratamento catódico (A), pré-tratamento térmico (B) e pré-tratamento térmico mais a posterior deposição de um filme de Nafion[®] sobre a superfície (C). Os gráficos inseridos são ampliações da região de desorção de hidrogênio para cada caso. $\nu = 500 \text{ mV s}^{-1}$.

Finalmente, foi testada a atividade e a estabilidade do depósito de Pt recoberto por um filme de Nafion[®] usando para esta finalidade, a resposta voltamétrica da reação de oxidação eletroquímica de etanol. Assim, foi feita uma comparação da resposta inicial do sistema, após operação contínua de longa duração durante 4 horas de eletrólise a 650 mV vs. HESS e, posteriormente, após 1000 ciclos voltamétricos.

Os resultados deste estudo se encontram apresentados na Figura 28. A comparação das correntes de oxidação foi realizada a 920 mV vs. HESS e revela uma pequena perda da atividade do eletrodo de Pt/DDB ($\sim 6\%$) depois de realizada a eletrólise de 4 horas (linha vermelha) quando comparada com a voltametria inicial (linha preta). Enquanto que, 1000 ciclos voltamétricos deixaram a superfície muito pouco alterada (linha azul) quando comparada com a curva após a eletrólise (linha vermelha).

Figura 28 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação de etanol, obtidos sobre um eletrodo de Pt/DDB em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Curvas mostradas: 2º ciclo (linha preta), depois de 4 horas de eletrólise contínua a 650 mV vs. HESS (linha vermelha) e depois de 1000 ciclos adicionais a 500 mV s^{-1} (linha azul). A Figura em destaque apresenta uma amplificação da região do 1º pico. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

É importante ressaltar que as respostas para a reação de oxidação de etanol observadas na Figura 28, apresentam perfis e potenciais de início da reação ($\sim 600 \text{ mV vs. HESS}$) semelhantes às respostas previamente reportadas sobre eletrodos de platina policristalina (entre 550 e 600 mV)¹⁵²⁻¹⁵⁴ e sobre partículas de Pt dispersadas em carbono (600 mV)¹³⁴, o que demonstra que estas respostas são devidas somente à atividade catalítica do depósito de Pt no DDB.

Os estudos realizados mostram que a atividade satisfatória dos eletrodos preparados pelo método Sol-gel podem constituir ferramentas interessantes de pesquisa visando, principalmente, à utilização destes materiais em aplicações práticas.

IV.2.2. Eletrodos de DDB Modificados Diretamente com Pt e Óxidos Metálicos de Ru e Rh

Com o intuito de desenvolver catalisadores suportados sobre filmes de DDB, que apresentem uma atividade catalítica diferenciada para as reações de oxidação eletroquímica de metanol e etanol, foram preparados eletrodos de DDB modificados com Pt, Pt-RuO₂ e Pt-RuO₂-RhO₂ pelo método Sol-gel. A deposição destes compósitos foi realizada sobre eletrodos de DDB previamente pré-tratados termicamente.

IV.2.2.1. Caracterização por Difractometria de Raios X

Os difratogramas obtidos foram comparados com as fichas cristalográficas do JCPDS (sigla do inglês: Joint Committee of Powder Diffraction Standards). Desta forma, a Figura 29 mostra os difratogramas de raios X, obtidos por varredura contínua em baixo ângulo, sobre os eletrodos de Pt/DDB, Pt-RuO₂/DDB e Pt-RuO₂-RhO₂/DDB.

A resposta de DRX do eletrodo denominado Pt/DDB, revela a presença de um depósito de platina policristalina (JCPDS #04-0802), com os picos característicos nos valores de 2θ de 39,9; 46,2; 67,9; 81,0; e 86,1 graus, que correspondem aos planos de reflexão de (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente. Nota-se também a total ausência de óxidos de Pt

Estes valores de 2θ são similares aos observados em alguns trabalhos sobre eletrodos de Pt policristalina e sobre a liga Pt-Ru¹⁵⁵ e sobre nanopartículas de Pt suportadas em carbono^{156,157}. Embora o método Sol-gel, normalmente produz depósitos de óxidos metálicos e não metálicos, somente Pt pura foi observada neste caso.

O difratograma registrado sobre o eletrodo denominado Pt-RuO₂/DDB, apresenta todos os picos de difração correspondentes à Pt, como também, picos adicionais em valores de 2θ próximos de 28; 35 e 55 graus. Estes picos correspondem aos planos cristalinos (110);

(101) e (211) do RuO_2 cristalizado na fase rutila¹⁵⁸ (JCPDS #43-1027). O pico de difração no valor de $2\theta \sim 43$ graus é possivelmente relacionado à presença de pequenas quantidades de rutênio metálico no depósito.

Figura 29 – Difratomogramas de raios X, obtidos por varredura contínua em baixo ângulo, sobre os eletrodos de Pt/DDB, Pt-RuO₂/DDB e Pt-RuO₂-RhO₂/DDB.

Análises semelhantes foram realizadas com o depósito do eletrodo de Pt-RuO₂-RhO₂/DDB. Neste caso, o difratograma mostra a estrutura cristalina cúbica de face centrada da Pt metálica, os picos característicos da fase rutila do RuO₂ e também os picos associados ao RhO₂ (JCPDS #21-1315).

Deve ser ressaltado que em 28 e 35 graus, ambos, o RuO₂ e o RhO₂ têm picos de difração característicos. Isto pode ser claramente observado pelo aumento nas intensidades destes picos no difratograma de Pt-RuO₂-RhO₂/DDB, quando comparado ao obtido sobre o eletrodo de Pt-RuO₂/DDB.

Os difratogramas apresentados na Figura 29 foram também usados para calcular a dimensão dos cristalitos dos depósitos, usando um software apropriado (WinFit 1.2)¹⁵⁹ e os resultados destas análises foram incluídos na Tabela 4 (ver próxima seção). Observa-se nessa tabela que todos os depósitos apresentam dimensão dos cristalitos na escala nanométrica, com valores que variam entre 4,3 e 6,5 nm.

IV.2.2.2. Caracterização por MEV, AFM e EDX

A Figura 30 mostra imagens de MEV com um aumento de 10000 vezes, registradas sobre as superfícies dos eletrodos de: DDB como recebido, Pt/DDB, Pt-RuO₂/DDB e Pt-RuO₂-RhO₂/DDB. Estas imagens revelam que os depósitos de catalisadores estão organizados como clusters irregularmente distribuídos sobre as superfícies do DDB.

Estes agrupamentos ou clusters (regiões claras nas micrografias registradas sobre Pt/DDB, Pt-RuO₂/DDB e Pt-RuO₂-RhO₂/DDB) parecem estar compostos pela aglomeração de algumas nanopartículas e ter tamanhos na faixa entre 100 nm e 5 µm. Estas afirmações são baseadas em medidas de EDX realizadas localmente nos referidos clusters.

Por outro lado, nenhum depósito é revelado na superfície do DDB como recebido e, somente a estrutura cristalina do filme de diamante é observada.

A presença dos metais Pt, Ru e/ou Rh na superfície do DDB foi confirmada pela análise realizada por EDX sobre os três catalisadores estudados (Figura 31). As medidas de EDX também foram usadas para calcular as proporções atômicas dos elementos presentes nas camadas catalíticas. O procedimento adotado para esses cálculos consistiu na seleção de quatro regiões diferentes da superfície a ser analisada e a determinação da composição em cada uma destas regiões, para finalmente se obter um valor médio.

Os resultados deste estudo (EDX) estão apresentados na Tabela 4 e mostram uma concordância muito boa entre os valores teóricos esperados e os valores experimentais. Estes

resultados demonstram que o método Sol-gel é uma técnica eficiente e muito apropriada para produzir depósitos catalíticos nanométricos sobre a superfície do DDB e com a composição desejada.

Figura 30 – Micrografias obtidas por MEV sobre as superfícies dos eletrodos de BBD, Pt/DBB, Pt-RuO₂/DBB e Pt-RuO₂-RhO₂/DBB.

Figura 31 - Espectros de EDX obtidos sobre as superfícies dos eletrodos de Pt/DBB, Pt-RuO₂/DBB e Pt-RuO₂-RhO₂/DBB.

Tabela 4. Composição dos eletrodos e caracterização por DRX

Depósito	Relação atômica na solução precursora	Relação atômica na superfície* (EDX)	Dimensão do cristalito [#] (DRX)/nm
Pt	100	100	6,5
Pt-RuO ₂	50:50	54:46	4,4
Pt-RuO ₂ -RhO ₂	50:25:25	56:23:21	4,3

* valores médios de 4 medidas em diferentes regiões da superfície.

[#] tamanho médio de cristalito calculado usando o software WinFit 1.2.

Um outro aspecto importante revelado pela técnica de EDX é a distribuição dos elementos na superfície dos eletrodos. O mapeamento elementar realizado sobre uma mesma região da superfície do eletrodo de Pt-RuO₂-RhO₂/DDB encontra-se na Figura 32. Estes mapeamentos indicam que as partículas dos catalisadores estão, não somente organizadas como clusters na superfície, mas também, distribuídas ao azar e homogeneamente depositadas sobre a totalidade da superfície do eletrodo, com um conteúdo crescente dos metais sobre a superfície (Pt > Ru > Rh). Uma distribuição similar foi observada sobre as superfícies dos eletrodos de Pt/DDB e Pt-RuO₂/DDB (figuras não apresentadas).

Figura 32 - Mapeamento elementar por EDX realizado sobre o eletrodo Pt-RuO₂-RhO₂/DDB mostrando a distribuição dos diferentes componentes na mesma região da superfície.

A Figura 33 mostra imagens tridimensionais de AFM registradas em uma área de $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ sobre o eletrodo de DDB como recebido e sobre os eletrodos modificados de Pt/DDB, Pt-RuO₂/DDB e Pt-RuO₂-RhO₂/DDB. A superfície do DDB apresenta estruturas piramidais regulares sem buracos nem rachaduras.

Por outro lado, os eletrodos de DDB modificados apresentam a mesma topologia, mas também a presença de pequenas "ilhas" que correspondem às camadas catalíticas (áreas claras nas imagens registradas nas superfícies modificadas). Em todas as amostras de DDB modificadas, podem ser observadas algumas aglomerações das camadas catalíticas, o que indica a presença de locais heterogêneos de deposição, com alguns clusters apresentando tamanhos entre 1 a $5\ \mu\text{m}$ e muitos outros clusters com tamanhos ainda menores.

Figura 33 – Imagens obtidas por AFM ($50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$) no modo contato sobre as superfícies dos eletrodos de DDB, Pt/DDB, Pt-RuO₂/DDB e Pt-RuO₂-RhO₂/DDB.

IV.2.2.2. Caracterização Eletroquímica

A área eletroquimicamente ativa dos eletrodos modificados foi estimada aproximadamente usando uma metodologia previamente reportada^{88,91,160} e que será descrita brevemente a seguir: Para sistemas simples, reversíveis e controlados por difusão, pode-se estabelecer a seguinte relação (equação de *Randles-Sevcik*), válida para correntes de pico (I_p) numa voltametria cíclica:

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0 \nu^{1/2} C_0^* \quad (7)$$

onde ν é a velocidade de varredura expressa em $V s^{-1}$, D_0 é o coeficiente de difusão em $cm^2 s^{-1}$, n é o número de elétrons envolvidos, A é a área eletroativa em cm^2 e C_0^* é a concentração da espécie eletroativa no seio da solução em $mol cm^{-3}$. Pela equação de *Randles-Sevcik*, apresentada anteriormente, pode-se estabelecer a proporcionalidade entre a corrente de pico (I_p) e a área eletroativa do eletrodo (A). Quanto maior a área do eletrodo, maior a resposta de corrente observada em uma voltametria cíclica, por serem grandezas diretamente proporcionais.

Se é possível estabelecer uma relação entre a corrente de pico e a área eletroativa para um determinado material é de se esperar que, sob as mesmas condições, um segundo material responda com uma corrente de pico proporcionalmente maior que o primeiro, se possuir área eletroativa maior. Desta forma, para os cálculos da área eletroativa foi utilizado um eletrodo de Pt lisa e a seguinte relação:

$$A(DDB) = \frac{I_p(DDB) \times A(Pt)}{I_p(Pt)} \quad (8)$$

onde I_p são as correntes de pico de oxidação e A as áreas eletroativas dos materiais testados. Assim, o valor da corrente de pico, medido nas voltametrias cíclicas realizadas com as

diferentes superfícies eletródicas, usando uma reação simples de esfera externa, reversível e controlada por difusão, como é o caso do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ em solução aquosa, foi comparado com o pico observado sobre um eletrodo de Pt policristalina, cuja área foi previamente calculada usando a densidade de carga da desorção de Hidrogênio em uma solução de H_2SO_4 . Este procedimento foi realizado para excluir a possibilidade de que o aumento nas correntes de oxidação observadas sobre os eletrodos modificados, seja devido à rugosidade da superfície (efeito de área) e não a um efeito catalítico real.

Os perfis voltamétricos usados nesta estimativa estão apresentados na Figura 34 e os resultados obtidos estão compilados na Tabela 5. Estes valores indicam que todas as superfícies de DDB modificadas têm uma área eletroativa aproximadamente 8 vezes maior do que a área geométrica dos mesmos, e que esta área eletroativa é mais do que o dobro daquela do eletrodo de DDB sem modificação. Desta forma, esses valores de área eletroativa foram usados posteriormente para calcular as densidades de corrente observadas nas experiências eletroquímicas de cada material.

Figura 34 – Voltamogramas cíclicos comparativos (primeiro ciclo) obtidos em solução aquosa $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , usados para estimar as áreas eletroativas dos eletrodos modificados. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 5 - Áreas eletroativas e fatores de rugosidade, obtidos por voltametrias cíclicas comparativas com um eletrodo de Pt em solução $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

Material eletródico	Área geométrica (cm^2)	Área eletroativa (cm^2)	Fator de rugosidade
Pt policristalina	0,18	0,32*	1,75
DDB	0,63	1,47	2,34
Pt/DDB	0,63	3,24	5,14
Pt-RuO ₂ /DDB	0,63	3,10	4,93
Pt-RuO ₂ -RhO ₂ /DDB	0,63	3,19	5,07

*área determinada pela carga observada na desorção de hidrogênio.

A caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados foi realizada usando a técnica de voltametria cíclica no eletrólito de suporte. As respostas deste estudo estão apresentadas na Figura 35 para o eletrodo de DDB antes (curva A) e depois da modificação com Pt (curva B), com Pt-RuO₂ (curva C) e com Pt-RuO₂-RhO₂ (curva D). Pode ser observado nesta figura que, depois da modificação da superfície do DDB, ambas as reações de desprendimento de oxigênio e de hidrogênio são grandemente favorecidas, devido ao efeito catalítico dos metais depositados, em claro contraste à baixa atividade da superfície do DDB para as reações de decomposição da água²³.

Além disso, a curva da Figura 35B apresenta a resposta eletroquímica típica da superfície de Pt policristalina, como são os processos de adsorção/desorção de hidrogênio e a formação de óxidos superficiais e subsequente redução dos mesmos. Resultados estes que demonstram que as partículas de Pt têm um bom contato elétrico com a superfície do diamante e elevada pureza.

Figura 35 – Voltamogramas cíclicos de estado estacionário realizados em solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 sobre os eletrodos de DDB (A), Pt/DDB (B), Pt-RuO₂/DDB (C) e Pt-RuO₂-RhO₂/DDB (D). $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Adicionalmente, a curva C na Figura 35 (correspondente ao eletrodo de Pt-RuO₂/DDB), mostra a inibição dos picos de adsorção/desorção de hidrogênio, devido à incorporação do rutênio, como também maior corrente na região capacitiva, devido a um incremento nas correntes capacitivas e a processos redox do RuO₂. Além disso, a mudança dos potenciais associados à reação de desprendimento de oxigênio, para valores menos positivos do que os observados na curva B da mesma figura é certamente devida à presença do Ru na superfície do DDB⁸⁸. Pois o Ru é um catalisador mais eficiente do que a Pt para a reação de desprendimento de oxigênio.

Finalmente, na curva D da Figura 35 (correspondente ao eletrodo de Pt-RuO₂-RhO₂/DDB), observa-se uma inibição da oxidação da camada de hidrogênio adsorvida na região entre 0,05 e 0,3 V. Também se observa que a redução dos óxidos da superfície acontece a potenciais menos positivos do que os observados para a redução dos óxidos de Pt, característico da presença de Rh no depósito¹⁶¹.

IV.2.2.3. Oxidação Eletroquímica de Metanol e Etanol

As reações de oxidação eletroquímica de metanol e etanol em meio ácido, foram estudadas inicialmente por voltametria cíclica sobre os diferentes materiais eletródicos usando uma velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹, como pode ser observado nas Figuras 39 e 40 respectivamente. A concentração dos álcoois foi de 0,5 mol L⁻¹ e as experiências foram realizadas em solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

Figura 36 – Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L⁻¹ dissolvido em solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, registrados sobre os eletrodos de Pt-RuO₂-RhO₂/DDB (linha preta), Pt-RuO₂/DDB (linha azul) e Pt/DDB (linha vermelha). $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A curva preta apresentada na Figura 36 mostra que a oxidação de metanol tem um potencial de início (determinado a $i = 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$) de 0,44 V sobre o eletrodo de Pt-RuO₂-RhO₂/DDB, enquanto que, sobre os eletrodos de Pt-RuO₂/DDB (curva azul) e de Pt/DDB (curva vermelha) os potenciais de início da reação são em 0,49 e 0,60 V, respectivamente.

Analogamente, ao observado na Figura 36, a oxidação eletroquímica de etanol começa ao redor de 0,40; 0,52 e 0,54 V sobre os eletrodos de Pt-RuO₂-RhO₂/DDB (curva preta), Pt-RuO₂/DDB (curva azul) e Pt/DDB (curva vermelha), respectivamente (Figura 37). Os resultados apresentados nas Figuras 36 e 37 indicam claramente que há um incremento na atividade catalítica da platina devida à presença dos óxidos de rutênio e ródio.

Figura 37 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de etanol 0,5 mol L⁻¹ dissolvido em solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄, registrados sobre os eletrodos de Pt-RuO₂-RhO₂/DDB (linha preta), Pt-RuO₂/DDB (linha azul) e Pt/DDB (linha vermelha). $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Adicionalmente, os voltamogramas cíclicos apresentados nas Figuras 36 e 37 revelam que para ambos os álcoois estudados, as correntes de reativação são muito mais baixas sobre o eletrodo Pt-RuO₂-RhO₂/DDB, do que sobre os outros catalisadores. Isto poderia ser

interpretado como uma oxidação direta mais eficiente no catalisador ternário, que conduz a uma diminuição da quantidade de intermediários não desejados e bloqueadores da superfície.

Com respeito à camada binária Pt-RuO₂, vários estudos reportados pelo grupo da Prof. Rolison⁹⁵⁻⁹⁷ mostraram que um eletrocatalisador contendo Pt e óxidos de rutênio hidratados, na escala nanométrica, apresenta uma atividade catalítica para a reação de oxidação de metanol varias ordens de magnitude maior do que a liga metálica Pt-Ru.

Além disso, o mecanismo bifuncional¹²² que acontece na superfície do rutênio em ligas Pt-Ru é bem descrito na literatura¹³⁰ e é caracterizado pela formação de espécies oxigenadas a baixos potenciais, que oxidam o CO_{ads} formado na superfície da Pt. Este efeito parece ser incrementado pela presença dos óxidos de rutênio no catalisador, como observado nos resultados mostrados nas Figuras 36 e 37 sobre a camada catalítica binária. Assim, os potenciais de inicio das reações de oxidação dos álcoois sobre o eletrodo modificado com RuO₂ são deslocados para valores menores, e as correntes de reativação das voltametrias cíclicas são menores do que as observadas no catalisador contendo somente Pt. Por conseguinte, as camadas que contêm RuO₂ mostram uma melhor resposta catalítica para estas reações do que a platina pura.

No caso da camada ternária Pt-RuO₂-RhO₂, também apresentada nas Figuras 36 e 37, a presença do RhO₂ produz ainda um maior efeito catalítico para essas reações, já seja por promover a oxidação dos intermediários adsorvidos a CO₂, ou debilitando a adsorção do CO e outros intermediários na superfície da Pt neste compósito. Entretanto, o papel específico do Rh em ligas catalíticas para a oxidação eletroquímica de metanol não é entendido completamente e alguns poucos exemplos são encontrados na literatura.

Assim, Solymosi e colaboradores¹⁶² estudaram a adsorção e decomposição de metanol sobre ródio metálico, usando as técnicas de espectroscopia de perda de energia de elétrons e espectroscopia de desorção térmica, e mostraram que o metanol se adsorve facilmente na

superfície do Rh (111) a 100 K, e que é decomposto até CO e H adsorvidos a 300 K. Adicionalmente, Williams e colaboradores¹⁶³ estudaram a relação entre a atividade/seletividade catalítica da superfície metálica durante a oxidação de metanol sobre ródio policristalino sob condições de reator de fluxo sob pressão, por meio de espectroscopia Raman junto com medidas de espectrometria de massa. Estes autores concluíram que as fortes propriedades catalíticas do ródio para a oxidação de metanol surgem da habilidade deste metal para adsorver oxigênio (e/ou formar óxidos) para dissociar eficazmente o metanol e reagir com os fragmentos resultantes adsorvidos que contém carbono.

Por tanto, se assumimos que o RhO_2 pôde apresentar propriedades semelhantes às apresentadas pelo Rh metálico, o incremento na resposta catalítica observado no eletrodo de $\text{Pt-RuO}_2\text{-RhO}_2/\text{DDB}$ (Figura 36) para a reação de oxidação de metanol, poderia ser atribuído a uma adsorção facilitada e decomposição da molécula de metanol na superfície do Rh com espécies oxigenadas (RhO_2). Estes efeitos, somados aos outros previamente discutidos devidos à presença de RuO_2 na camada catalítica poderiam explicar os bons resultados mostrados na Figura 36.

Por outro lado, Bergamaski e colaboradores¹⁶⁴ estudaram a oxidação eletroquímica de etanol sobre Pt e eletrodos bimetálicos Pt-Rh, preparados por deposição potencioestática sobre um substrato de Au, através de espectroscopia de massas eletroquímica diferencial (DEMS, sigla do inglês: differential electrochemical mass spectroscopy). Estes autores reportaram que existe uma boa correlação entre a extensão da reação de dehidrogenação no começo da reação de oxidação de etanol e a produção de CO_2 em eletrodos de Pt-Rh, revelando que uma dehidrogenação mais extensiva desestabiliza a molécula de etanol na superfície do eletrodo, facilitando assim a quebra da ligação C-C.

Além disso, de Souza e colaboradores¹³¹ estudaram a oxidação eletroquímica de etanol usando as técnicas de DEMS e de espectroscopia de infravermelho in-situ (FTIR, sigla do

inglês: in-situ infrared spectroscopy). Estes autores mostraram que quando eletrodos bimetálicos Pt-Ru são usados, a presença do Ru não melhora a produção de CO_2 em relação ao acetaldeído, mas também foi observado que a presença de Rh em eletrodos bimetálicos Pt-Rh melhora efetivamente a produção de CO_2 . Assim, a adição de Rh claramente aumenta a atividade dos catalisadores para a ruptura da ligação C-C, fato que não se observou em eletrocatalisadores de Pt-Ru.

Adicionalmente, usando experimentos de DEMS, Iwasita e Pastor¹⁶⁵ e Silva-Chong e colaboradores¹⁶⁶ reportaram que metano e etano foram observados durante a posterior redução dos adsorbatos de envenenamento produzidos na eletrooxidação de etanol e acetaldeído em eletrodos de Pt metálica. Porém, usando as mesmas condições experimentais, somente metano foi detectado sobre eletrodos de Rh metálico por Silva-Chong e colaboradores¹⁶⁶ e por Méndez e colaboradores¹⁶⁷, os que concluíram que o Rh favorece à desprotonação e quebra da ligação C-C.

Conseqüentemente, fazendo uma correlação entre os resultados discutidos acima sobre materiais contendo Rh metálico com os resultados obtidos neste estudo, usando eletrodos contendo RhO_2 , pode-se concluir que o potencial de início para a reação de oxidação de etanol em valores menos positivos, observada sobre o eletrodo de Pt- RuO_2 - RhO_2 /DDB (Figura 37), pode ser devido à habilidade mostrada pelo Rh para promover a quebra da ligação C-C e desprotonação, somado ao efeito de bifuncional mencionado anteriormente do catalisador contendo Pt e Ru.

Adicionalmente, pode se observar na Figura 38 que o metanol e etanol não são eletroativos sobre o DDB não modificado na faixa de potenciais utilizados nas Figuras 36 e 37. Observa-se também que estas espécies apresentam o início da reação de oxidação somente em potenciais tão elevados quanto 1,3 V devido provavelmente à baixa adsorção de espécies que apresenta o eletrodo de DDB.

Assim, este substrato além de apresentar uma baixa corrente capacitiva, que facilita o estudo das reações de oxidação de metanol e etanol (quando modificado), não compete nessas reações, permitindo estudar somente o efeito catalítico dos metais e óxidos metálicos depositados sobre a sua superfície.

Figura 38 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol (curva vermelha) e etanol (curva azul), ambos $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ dissolvidos em solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , registrados sobre um eletrodo de DDB com 800 ppm de boro não modificado. Apresenta-se também a corrente de fundo apresentada pelo eletrodo na solução ácida. $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Curvas de polarização em estado estacionário, como as mostradas nas Figuras 39 e 40 (oxidação de metanol e etanol, respectivamente) são ferramentas muito úteis para o estudo da oxidação eletroquímica desses álcoois sobre os eletrodos de BBD modificados. Estas medidas apresentadas como diagramas de Tafel, fornecem uma comparação direta dos potenciais de início das reações e das atividades eletroquímicas dos compósitos de uma maneira direta. Os

dados foram obtidos em modo potenciostático depois de 300 s de polarização em cada potencial.

O diagrama de Tafel apresentado na Figura 39 indica que o processo de oxidação de metanol começa em 0,48; 0,43 e 0,36 V sobre os eletrodos de Pt/DDB, Pt-RuO₂/DDB e Pt-RuO₂-RhO₂/DDB, respectivamente. Assim, a adição de RuO₂-RhO₂ no eletrodo Pt/DDB, produz um eletrocatalisador muito ativo, que diminui o potencial de início da reação em aproximadamente 120 mV. Deve ser mencionado que o potencial de início da reação observado sobre o eletrodo de Pt/DDB (0,48 V) é muito similar aos valores reportados na literatura sobre este tipo de eletrodo (Pt/DDB)^{84,85}. Além disso, o valor do potencial de início da reação de oxidação de metanol observado usando o eletrodo de Pt-RuO₂/DDB (0,43 V) é semelhante ao observado por Suffredini e colaboradores^{106,107} em compósitos de Pt-RuO₂/C fixados sobre BBD e menos positivo de que o valor de aproximadamente 0,5 V reportado por Tripković e colaboradores¹⁶⁸ sobre Pt₂Ru₃ suportado em carbono.

Figura 39 - Curvas de polarização em estado estacionário representadas como diagramas de Tafel, para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L⁻¹ dissolvido em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, registradas sobre os eletrodos de Pt/DDB (quadrados vermelhos), Pt-RuO₂/DDB (esferas azuis) e Pt-RuO₂-RhO₂/DDB (triângulos pretos).

Também, o eletrodo de Pt-RuO₂-RhO₂/DDB, mostra um potencial de início da reação menos positivo do que o observado sobre catalisadores de Pt e Pt-Ru reportados na literatura^{84,85,106,107,168,169}, enquanto que, a sua atividade catalítica é melhor do que a recentemente reportada por Park e colaboradores¹⁷⁰ (0,45 V vs. NHE) sobre um electrocatalisador nanoparticulado de Pt-Ru-Rh-Ni (50:40:5:5). Além disso, a densidade de corrente estacionária medida em um potencial fixo de 0,57 vs. HESS é perto de 5 e 2 vezes maior sobre o compósito Pt-RuO₂-RhO₂/DDB quando comparado aos catalisadores Pt/DDB e Pt-RuO₂/DDB respectivamente.

Já no caso da Figura 40, o potencial de início da reação de oxidação de etanol foi observado em 0,57; 0,47 e 0,39 V sobre os eletrodos de Pt/DDB, Pt-RuO₂/DDB e Pt-RuO₂-RhO₂/DDB respectivamente. Neste caso, uma diminuição de 180 mV no potencial de início da reação é observado sobre o catalisador de Pt-RuO₂-RhO₂/DDB em comparação à Pt/DDB. Além disso, o valor medido para este compósito ternário (0,39 V) é aproximadamente 100 mV menor do que os valores previamente reportados sobre Pt-Rh/PTFE (0,50 V)¹³¹, Pt-Ru-Mo/C (0,45 V)¹⁷¹, eletrodo bimetálico Pt-Rh (0,45 V)¹⁶⁴ ou Pt-Os/mono cristal de Pt (111) (0,50-0,60 V)¹⁷².

Também é importante notar que a densidade de corrente estacionária determinada em um potencial fixo de 0,57 V vs. HESS para a reação de oxidação de etanol, é entorno de 12 vezes maior no eletrodo de Pt-RuO₂-RhO₂/DDB do que sobre a Pt/DDB, enquanto que, o eletrodo de Pt-RuO₂/DDB aparece em uma posição intermediária (6,4 vezes). Esta é uma característica muito importante para catalisadores que podem ser usados em aplicações práticas.

Consequentemente, e como pode ser observado facilmente nas Figuras 39 e 40, a melhor atividade catalítica é apresentada pelo catalisador contendo RhO₂ para ambas as reações sob estudo.

Figura 40 - Curvas de polarização em estado estacionário representadas como diagramas de Tafel, para a oxidação eletroquímica de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ dissolvido em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, registradas sobre os eletrodos de Pt/DDB (quadrados vermelhos), Pt-RuO₂/DDB (esferas azuis) e Pt-RuO₂-RhO₂/DDB (triângulos pretos).

Outra técnica importante para o estudo da estabilidade da resposta catalítica da superfície deste tipo de eletrocatalisadores é a cronoamperometria, técnica na qual a variação da densidade de corrente com o tempo a um potencial fixo, pode revelar efeitos de envenenamento. Isto pode ser realizado observando desvios negativos da lei de Cottrell (equação (9)) devidos a um bloqueio da área superficial, em contraste com os pequenos desvios positivos comumente observados e devidos a agitações não desejadas da solução. Além disso, uma modificação daquela equação ($Q \propto At^{1/2}$) permite a determinação da quantidade de carga envolvida no processo de oxidação até o desvio da linearidade para os diferentes catalisadores estudados.

$$i(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \propto At^{-1/2} \quad (9)$$

onde i é a densidade de corrente aplicada, A é a área eletródica, n é o numero de elétrons envolvidos na reação, F é a constante de Faraday, D_0 é o coeficiente de difusão da espécie, C_0^* é a concentração da espécie no seio da solução e t é o tempo de experimentação.

Desta forma, a Figura 41A apresenta as curvas cronoamperométricas obtidas para a oxidação de metanol e etanol sobre os eletrodos de Pt/DDB, Pt-RuO₂/DDB e Pt-RuO₂-RhO₂/DDB usando um potencial fixo de 0,55 V vs. HESS, enquanto que, a Figura 41B apresenta a resposta da carga com o tempo, obtida usando as curvas da Figura 41A.

Figura 41 – (A) Decaimento da densidade de corrente medida a um potencial fixo de 0,55 V vs. HESS, para a reação de oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L⁻¹ (M, linhas sólidas) e de etanol 0,5 mol L⁻¹ (E, linhas pontilhadas) dissolvidos em solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e registrados sobre os eletrodos de Pt/DDB (linhas vermelhas), Pt-RuO₂/DDB (linhas azuis) e Pt-RuO₂-RhO₂/DDB (linhas pretas), (B) Densidade de carga vs. $t^{1/2}$ plotados para os mesmos experimentos.

Assim, na Figura 41A podemos observar que para a reação de oxidação de etanol, a densidade de corrente é 14,4 vezes maior sobre o catalisador de Pt-RuO₂-RhO₂ comparado à Pt e 3,9 vezes maior do que sobre o catalisador Pt-RuO₂. Observa-se também que houve uma inversão inesperada na seqüência da densidade de corrente sobre este eletrodo mais ativo para

a reação de oxidação de etanol. Por outro lado, as curvas apresentadas na Figura 41B e os resultados compilados na Tabela 6, indicam claramente que o envenenamento da superfície é muito menos intenso no composto ternário, uma vez que, a corrente segue a lei modificada de Cottrell por mais de 16 min, em claro contraste com os 4-5 min observados nos catalisadores de Pt e Pt-RuO₂ para a reação de oxidação de etanol e durante 15 min, em claro contraste com os 8-9 min observados nos catalisadores de Pt e Pt-RuO₂ para a reação de oxidação de metanol.

Tabela 6 – Tempo e densidade de carga passada antes do desvio da linearidade (dados provenientes da Figura 41B)

Eletrodo Álcool	Pt/C		Pt-RuO₂/C		Pt-RuO₂-RhO₂/C	
	Etanol	Metanol	Etanol	Metanol	Etanol	Metanol
Tempo (s)	290	461	311	552	966	925
Densidade de carga (mC cm⁻²)	41	82	90	117	370	258

Estes fatos indicam que a adição de RuO₂ e RhO₂ para o catalisador contendo Pt, diminui o efeito de envenenamento causado pelas espécies de CO fortemente adsorvidas e geradas durante a oxidação de metanol e também melhora a resposta da oxidação de etanol, facilitando provavelmente a quebra da ligação C-C dos fragmentos intermediários adsorvidos. Por conseguinte, as densidades de carga observadas permanecem elevadas, controladas por difusão e sem diminuição da área por um considerável período de tempo (ou carga). Isto está em concordância qualitativa com as conclusões tiradas das experiências de voltametria cíclica, mas, aqui essas observações são corretamente quantificadas.

Finalmente, uma observação experimental importante é o fato de que nenhuma corrosão do substrato de DDB, nem desprendimento dos catalisadores ou perda da atividade catalítica durante as experiências foram observados. Desta forma, isto demonstra adicionalmente que as superfícies modificadas por Sol-gel têm uma alta estabilidade, a qual é acrescentada à extrema

estabilidade física e química do suporte de BBD e, conseqüentemente, estes sistemas são candidatos muito promissores para aplicações em ânodos de células a combustível.

Entretanto o processo de modificação direta do diamante apresenta como desvantagem a dificuldade de renovação da superfície, para uma possível reutilização do substrato. Assim, como já foi mostrado que o DDB é um forte candidato para aplicações em ânodos dimensionalmente estáveis, foram realizadas modificações indiretas no DDB com um procedimento bastante simples de fixação de compósitos de carbono modificados por Sol-gel para desta forma, realizar o estudo e desenvolvimento de novos catalisadores com alta atividade catalítica que poderão ser futuramente depositados diretamente sobre diamante de alta área (DDB em pó ou DDB crescido sobre tecidos de fibra de carbono) os que já foram preparados por alguns grupos de pesquisa, mas que ainda não estão disponíveis comercialmente. Estes estudos serão apresentados a seguir.

IV.3. Modificações Indiretas da Superfície do DDB

Diferentes grupos de pesquisa vêm trabalhando na produção de compósitos, baseados em pó de carbono, metais e óxidos metálicos, com o objetivo de produzir ânodos eficientes de alta área eletroativa e que possam ser utilizados em células a combustível para a oxidação de hidrogênio, metanol, etanol e outros compostos. As metodologias de preparação destes compósitos nem sempre são simples e requerem etapas de produção elaboradas. Por isto, será utilizado o método Sol-gel, que é um método relativamente simples para este propósito.

Os compósitos preparados, caracterizados e usados para estudar a oxidação eletroquímica de metanol e etanol estão divididos em três grupos: compósitos com catalisadores binários, ternários e quaternários e envolvem um total de 16 sistemas diferentes. Os resultados obtidos usando estes compósitos que correspondem a sistemas que mostraram reprodutibilidade em, pelo menos, duas preparações independentes serão apresentados separadamente a seguir.

IV.3.1. Caracterização Física dos Pós Modificados

Os compósitos de pó de carbono modificados com óxidos metálicos foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios-X e energia dispersiva de raios-X, com o objetivo de determinar a composição cristalográfica e dimensão dos cristalitos, bem como realizar uma análise semi-quantitativa dos metais depositados.

IV.3.1.1. Catalisadores Binários

A Figura 42 apresenta os difratogramas de raios-X (radiação $\text{CuK}\alpha$) realizados sobre os compósitos de pó de carbono sintetizados e baseados em dois catalisadores. As medidas foram comparadas com as fichas cristalográficas do JCPDS dos possíveis compostos formados.

Assim, as estruturas encontradas nos compósitos com as suas respectivas fichas cristalográficas são as seguintes: Pt (04-0802), Ru (06-0663), RuO_2 (73-1469), IrO_2 (43-1019), PbO (03-0599), PbO_2 (45-1416), mistura $\text{PbO}+\text{PbO}_2$ (76-1832) liga Pb-Pt_x (06-0574), Ta (19-1290), TaO (34-0977), Ta_2O_5 (79-1375), MoO_3 (75-0912) e Mo_4O_{11} (84-0687). Nos gráficos, símbolos foram utilizados com o objetivo de facilitar a identificação dos picos nos difratogramas.

Nos difratogramas dos compósitos contendo PtIr, PtRu e PtRh, nenhum pico correspondente aos metais Ir, Ru ou Rh foi observado. Entretanto, é observado um deslocamento dos picos referidos à Pt policristalina para valores de 2θ mais positivos, especialmente, nos compósitos contendo Ru e Rh. Isto pode ser devido à existência de ligas Pt-Ir, Pt-Ru e Pt-Rh, com uma contração da rede cristalina da Pt, devido à substituição de alguns átomos de Pt pelos átomos de Ir, de Ru e de Rh, que têm tamanhos menores: ($r_{\text{Ir}}=0,136$ nm) ($r_{\text{Ru}}=0,134$ nm) ($r_{\text{Rh}}=0,134$ nm) quando comparados com a Pt ($r_{\text{Pt}}=0,138$ nm).

Figura 42 - Difrátogramas de raios-X obtidos sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores binários. Radiação CuK α , método de varredura contínua. As linhas verticais vermelhas correspondem à posição dos picos da Pt policristalina pura.

Por outro lado, nota-se que o Pb se deposita tanto na forma metálica (formando uma liga com a Pt) como na forma de óxidos (PbO, PbO₂). O Ta encontra-se também na forma metálica e como óxido (Ta, TaO e Ta₂O₅). Já o Mo, depositou-se somente na forma de óxidos (MoO₃ e Mo₄O₁₁). Finalmente, considerando as espécies encontradas nos difratogramas, os catalisadores foram denominados da seguinte forma: Pt-Ru/C, Pt-Ir/C, Pt-PbO_x/C, Pt-Rh/C, Pt-MoO_x/C e Pt-TaO_x/C onde x pode ser tanto zero como aqueles valores das estequiometrias correspondentes.

É importante ressaltar que no caso do compósito contendo Pt, Ru e C, somente Ru metálico foi observado (Figura 42), diferentemente ao RuO₂ encontrado no catalisador contendo estes metais mas depositado diretamente sobre DDB (vide Figura 29). Esta diferença na estrutura do depósito pode ser devida ao poder redutor do grafite.

A Figura 43 apresenta as análises realizadas por EDX sobre estes compósitos binários, confirmando inicialmente a presença dos metais esperados nos compósitos e a presença de oxigênio, que pode ser devida à formação de óxidos metálicos ou simplesmente, este pode estar adsorvido na superfície dos compósitos. Também são claramente observados os sinais referentes ao carbono grafite utilizado como substrato.

Os resultados dos estudos semi-quantitativos realizados por EDX sobre os compósitos sintetizados (Figura 43) estão apresentados na Tabela 7. Nessa tabela observa-se que a composição relativa média encontra-se relativamente próxima da composição esperada, salvo no caso dos compósitos Pt-PbO_x/C e Pt-MoO_x/C. Estas diferenças podem ser atribuídas à deposição preferencial de óxidos de Pb e Mo em relação à platina metálica, ou até mesmo a problemas experimentais da análise quantitativa de EDX quando ocorre a presença de Pb ou Mo e Pt concomitantemente.

Figura 43 – Estudos realizados por energia dispersiva de raios-X sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores binários.

Tabela 7 - Composições relativas dos metais provenientes dos estudos por EDX e a dimensão dos cristalitos obtida por DRX, calculada com o auxílio do programa WinFit 1.2.

Compósito	Composição Relativa (%)*	Composição Esperada (%)	Dimensão do Cristalito (nm)
<i>Pt-Ru/C</i>	56:44	50:50	3,0
<i>Pt-Ir/C</i>	54:56	50:50	3,0
<i>Pt-PbO_x/C</i>	41:59	50:50	3,1
<i>Pt-Rh/C</i>	50:50	50:50	3,5
<i>Pt-MoO_x/C</i>	40:60	50:50	3,5
<i>Pt-TaO_x/C</i>	81:19	80:20	2,8

*média de 4 pontos, EDX

Na Tabela 7 apresenta-se também a dimensão dos cristalitos, calculada utilizando-se o software WinFit, versão 1.2, tomando por base o pico da Pt (111), que aparece em valor de 2θ em aproximadamente 40° . É importante notar que os valores da dimensão do cristalito obtidos sobre os compósitos binários, demonstram que o método Sol-gel é capaz de produzir depósitos nanocristalinos sobre o pó de carbono, com valores de tamanhos de cristalito variando entre 2,8 e 3,5 nm. Assim, os catalisadores produzidos usando esta técnica apresentam uma alta área eletroativa exposta, característica que é muito importante e desejada em eletrocatalise.

IV.3.1.2. Catalisadores Ternários

A Figura 44 apresenta os difratogramas obtidos sobre os compósitos ternários contendo Pt, Ru e Rh ou Mo ou Ta. Da mesma forma do que no caso anterior (compósitos binários), os picos encontrados foram comparados com as fichas cristalográficas enunciadas anteriormente. No caso do catalisador denominado Pt-Ru-Rh/C, somente os picos relativos à Pt metálica são observados, picos estes que se encontram deslocados para valores de 2θ mais positivos, devido à existência de uma liga Pt-Ru-Rh, com uma contração da rede cristalina da

Pt devido à substituição de alguns átomos de Pt pelos átomos de Ru e Rh, que têm tamanhos menores do que os átomos de Pt, como discutido anteriormente.

Figura 44 - Difratogramas de raios-X obtidos sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores ternários. Radiação $\text{CuK}\alpha$, método de varredura contínua. As linhas verticais vermelhas correspondem à posição dos picos da Pt policristalina pura.

Já os difratogramas dos catalisadores contendo Pt, Ru e Mo ou Ta, mostram que a Pt e o Ru encontram-se na forma metálica, o Mo encontra-se como uma mistura de óxidos (MoO_3 e Mo_4O_{11}) e o Ta como uma mistura metal-óxido (Ta, TaO e Ta_2O_5). Consequentemente, estes catalisadores foram denominados $\text{Pt-Ru-MoO}_x/\text{C}$ e $\text{Pt-Ru-TaO}_x/\text{C}$.

A Figura 45 apresenta as análises realizadas por EDX sobre os compósitos ternários. Nesta figura se observa a presença dos metais esperados nos compósitos, a presença de oxigênio e os sinais referentes ao carbono grafite utilizado como substrato.

Figura 45 – Estudos realizados por energia dispersiva de raios-X sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores ternários.

Os resultados semi-quantitativos das análises por EDX realizadas sobre os compósitos ternários (Figura 45) estão apresentados na Tabela 8. Nessa tabela observa-se que a composição relativa encontrada no catalisador contendo Pt, Ru e Rh, encontra-se relativamente próxima da esperada, ao igual do que no catalisador Pt-Ru-TaO_x/C. Já a relação

observada no catalisador Pt-Ru-MoO_x/C mostra novamente a deposição preferencial dos compostos de Mo no depósito.

Entretanto, observa-se também que os catalisadores são nanocristalinos, com valores de dimensão de cristalito calculados a partir dos difratogramas de raios-X entre 2,9 e 4,6 nm.

Tabela 8 - Composições relativas dos metais provenientes dos estudos por EDX e a dimensão dos cristalitos obtida por DRX, calculada com o auxílio do programa WinFit 1.2.

Compósito	Composição Relativa (%)*	Composição Esperada (%)	Dimensão do Cristalito (nm)
<i>Pt-Ru-Rh/C</i>	53:23:24	50:25:25	3,5
<i>Pt-Ru-MoO_x/C</i>	39:25:36	50:25:25	2,9
<i>Pt-Ru-TaO_x/C</i>	54:26:20	50:25:25	4,6

*média de 4 pontos, EDX

IV.3.1.3. Catalisadores Quaternários

Os compósitos quaternários foram pensados como uma combinação de Pt, Ru e mais dois metais ou óxidos metálicos. A Figura 46 apresenta os difratogramas obtidos sobre estes compósitos quaternários. A partir destes difratogramas podemos afirmar que a Pt, o Ru, o Ir e o Rh foram depositados principalmente na forma metálica.

Similarmente ao observado nos compósitos binários e ternários, o Ta e o Pb foram depositados como uma mistura metal-óxido, onde o Pb ainda forma uma liga com a Pt e o Mo depositou-se preferencialmente na forma de óxidos.

Consequentemente, os catalisadores foram denominados como é descrito a seguir: Pt-Ru-TaO_x-PbO_x/C, Pt-Ru-TaO_x-Ir/C, Pt-Ru-TaO_x-MoO_x/C, Pt-Ru-PbO_x-Rh/C, Pt-Ru-PbO_x-Ir/C e Pt-Ru-MoO_x-Ir/C.

Figura 46 - Difrátogramas de raios-X obtidos sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores quaternários. Radiação CuK α , método de varredura contínua.

As análises realizadas por EDX sobre os compósitos quaternários encontram-se apresentadas na Figura 47, na qual se observa a presença dos metais depositados, a presença de oxigênio e os sinais referentes ao carbono grafite utilizado como substrato.

Figura 47 – Estudos realizados por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) sobre os compósitos de pó de carbono modificados com catalisadores binários.

De forma resumida, a Tabela 9 apresenta a composição relativa de cada compósito quaternário e a dimensão dos cristalitos, calculada utilizando-se o software WinFit, versão 1.2, tomando por base o pico da Pt (111), que aparece em valor de 2θ igual a 40° .

Tabela 9 - Composições relativas dos metais provenientes dos estudos por EDX e a dimensão dos cristalitos obtida por DRX, calculada com o auxílio do programa WinFit 1.2.

Compósito	Composição Relativa (%) [*]	Composição Esperada (%)	Dimensão do Cristalito (nm)
<i>Pt-Ru-TaO_x-PbO_x/C</i>	32:22:21:25	40:20:20:20	3,6
<i>Pt-Ru-TaO_x-Ir/C</i>	40:24:18:18	40:20:20:20	4,5
<i>Pt-Ru-TaO_x-MoO_x/C</i>	34:20:19:27	40:20:20:20	3,8
<i>Pt-Ru-PbO_x-Rh/C</i>	36:20:23:21	40:20:20:20	3,1
<i>Pt-Ru-PbO_x-Ir/C</i>	34:21:26:19	40:20:20:20	3,9
<i>Pt-Ru-MoO_x-Ir/C</i>	32:22:28:18	40:20:20:20	3,8

^{*}média de 4 pontos, EDX

As análises realizadas por EDX apresentaram algumas discrepâncias em comparação com os valores percentuais esperados, quando o compósito apresenta Pb ou Mo em sua composição. Estas diferenças podem ser atribuídas à deposição preferencial de óxidos de Pb ou Mo em relação à platina metálica, ou até mesmo em problemas experimentais da análise quantitativa de EDX, quando ocorre a presença de Pb ou Mo e Pt concomitantemente.

Para uma maior precisão com respeito à composição exata dos compósitos, outros estudos deverão ser realizados usando outras técnicas, como, por exemplo, a análise por absorção atômica dos metais.

IV.3.2. Estudos Eletroquímicos

Os compósitos de pó de carbono catalisado foram fixados na superfície de um eletrodo de DDB, já que foi demonstrado anteriormente que este sistema apresenta valores de corrente

capacitiva inferiores àqueles sistemas que usam os compósitos fixados em suporte de carbono vítreo^{91,107}. Além desta vantagem, o eletrodo de diamante apresenta grande estabilidade em meios altamente agressivos¹¹, constituindo assim um material bastante promissor para a realização de oxidações em geral. Superfícies de carbono vítreo e grafite pirolítico, por exemplo, poderiam sofrer severa dissolução anódica em potenciais superiores a 1,2 V vs. HESS.

Inicialmente, e com a finalidade de fazer uma comparação das propriedades eletroquímicas (perfil voltamétrico em meio ácido) e eletrocatalíticas (oxidação eletroquímica de metanol e etanol) foi preparado um compósito de pó de carbono modificado com Pt. Assim a Figura 48 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos usando este eletrodo de Pt/C/DDB, realizados no eletrólito de suporte (curva preta) e neste eletrólito contendo 0,5 mol L⁻¹ de metanol (curva vermelha) ou etanol (curva azul).

Figura 48 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos 0,5 mol L⁻¹) em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) realizados sobre o eletrodo Pt/C/DDB a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e perfil voltamétrico do eletrodo no eletrólito de suporte a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

A curva do “branco” realizada no eletrólito de suporte a 50 mV s^{-1} e mostrada na Figura 48, mostra os processos superficiais típicos de um eletrodo de Platina policristalina, como são: a adsorção e desorção de hidrogênio entre 0,05 e 0,3 V, assim como a formação de óxidos na região de 0,9 até 1,4 V e a redução dos mesmos entorno de 0,7 V. Estes resultados indicam, que as partículas de Pt depositadas sobre o pó de carbono apresentam um bom contato elétrico com a superfície do carbono e este, por sua vez, com a superfície do diamante utilizado como suporte para os catalisadores, assim como que o depósito tem uma elevada pureza.

A oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido estudada sobre este catalisador, tem um início da reação em 0,61 V (determinado a $j = 10 \text{ A (g Pt)}^{-1}$) e uma expressiva corrente de reativação na varredura reversa do voltamograma, indicando um extensivo envenenamento da superfície da Pt por intermediários da reação, que pode ser principalmente CO adsorvido. Por outro lado, o início da reação de oxidação de etanol sobre o compósito de Pt/C preparado pelo método Sol-gel, é em 0,50 V (determinado a $j = 10 \text{ A (g Pt)}^{-1}$), apresentando também expressivas correntes de reativação, mostrando a baixa performance deste catalisador para estas reações em meio ácido.

Desta forma, se faz necessária a modificação da Pt com outros metais ou óxidos metálicos para melhorar o seu desempenho eletrocatalítico. A seguir, se apresentarão os estudos eletroquímicos realizados usando os catalisadores binários, ternários e quaternários, preparados pelo método Sol-gel e caracterizados na secção anterior.

IV.3.2.1. Eletrodos com Catalisadores Binários

Todos os compósitos (binários, ternários e quaternários) foram sintetizados com carga de catalisador fixa e igual a 15% em massa em relação ao carbono. A porcentagem relativa de cada metal é expressa em função da relação atômica, para cada caso. A intenção de sintetizar

diferentes materiais é a busca por um ânodo eficiente, que apresente atividade catalítica satisfatória e com baixos valores de corrente de reativação (o que indica menor envenenamento da superfície).

Todos os valores do potencial de início das reações de oxidação eletroquímica de metanol e etanol em meio ácido foram determinados a $j = 10 \text{ A (g Pt)}^{-1}$, como no caso do eletrodo Pt/C/DDB apresentado anteriormente.

a) Compósito Pt-Ru/C

A Figura 49 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos usando o compósito Pt-Ru/C, realizados no eletrólito de suporte (curva preta) e neste eletrólito contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol (curva vermelha) ou etanol (curva azul).

Figura 49 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizados sobre o eletrodo Pt-Ru/C/DDB a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e perfil voltamétrico do eletrodo no eletrólito de suporte a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

O perfil voltamétrico obtido usando o eletrólito de suporte a 50 mV s^{-1} , mostra a inibição dos processos superficiais típicos de um eletrodo de Pt policristalina, devido à incorporação do Ru. Assim como um aumento na largura da corrente capacitiva, devida aos processos redox do Ru.

A oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido estudada sobre este catalisador, apresenta um início da reação em $0,46 \text{ V}$ e uma diminuição da corrente de reativação na varredura reversa do voltamograma comparado ao observado sobre o catalisador que contém somente Pt (Figura 48), indicando uma diminuição do envenenamento da superfície da Pt pelos intermediários da reação. Nota-se também neste voltamograma que a adição de Ru diminui o início desta reação em 150 mV comparado à Pt. Assim, é possível supor que esta melhora na eficiência desta reação é devida ao mecanismo bifuncional presente nas ligas Pt-Ru¹²².

Entretanto, o início da reação de oxidação de etanol sobre este catalisador preparado pelo método Sol-gel é em $0,48 \text{ V}$, indicando uma pequena melhora no desempenho do catalisador comparado com a Pt (somente 20 mV). Este voltamograma apresenta ainda expressivas correntes de reativação, mostrando a baixa performance deste catalisador para esta reação em meio ácido. Provavelmente devido à pouca eficiência do Ru na quebra da ligação C-C¹³¹.

b) Compósito Pt-Ir/C

O perfil voltamétrico do branco obtido usando o compósito Pt-Ir/C (curva preta na Figura 50), mostra também uma grande inibição dos processos superficiais típicos de um eletrodo de Pt policristalina, devido à incorporação do Ir, e um aumento na largura da corrente capacitiva, devida aos processos redox do Ir, com a formação de óxidos superiores de Ir que aparecem principalmente em potenciais entre 300 e 600 mV ⁹¹. A oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido, estudada sobre este catalisador e mostrada na Figura 50, tem um

início da reação em 0,43 V e uma expressiva diminuição da corrente de reativação na varredura reversa do voltamograma, até menor do que a observada sobre o catalisador Pt-Ru (Figura 49), indicando uma diminuição do envenenamento da superfície da Pt pelos intermediários da reação.

Figura 50 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizados sobre o eletrodo Pt-Ir/C/DDB a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e perfil voltamétrico do eletrodo no eletrólito de suporte a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Neste sentido, é bem conhecido que o Ir, assim como o Ru, apresenta a formação de óxidos em potenciais menos positivos do que a Pt. Desta forma, esses metais geram espécies oxigenadas a baixos potenciais (mecanismo bifuncional), sendo neste caso aparentemente mais eficiente do que o Ru neste processo. Consequentemente, a adição de Ir ao catalisador contendo Pt diminui o início da reação em 180 mV comparado à Pt. Neste sentido, Gurau e colaboradores¹³⁰ estudaram a oxidação de metanol sobre a liga Pt-Ru-Os-Ir e concluíram que o Irídio promove a adsorção de metanol e que a adição desse metal ao catalisador contendo Pt,

Ru e Os acelera a quebra da ligação C-H no metanol. Assim, o Ir acelera a reação como observado na Figura 50.

Por outro lado, o início da oxidação eletroquímica de etanol sobre este catalisador aparece em 0,45 V, mostrando uma pequena melhora no desempenho do catalisador comparado com o observado sobre o eletrodo Pt-Ru/C/DDB (30 mV), indicando que, além de atuar no mecanismo bifuncional e promover a desprotonação do álcool, este metal provavelmente promove a quebra da ligação C-C. Adicionalmente, este voltamograma apresenta também uma grande diminuição das correntes de reativação, confirmando o bom desempenho deste composto para catalisar esta reação.

c) Compósito Pt-Rh/C

A Figura 51 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos usando o compósito Pt-Rh/C, realizados no eletrólito de suporte (curva preta) e no mesmo eletrólito contendo 0,5 mol L⁻¹ de metanol (curva vermelha) ou etanol (curva azul). No perfil voltamétrico do branco, observa-se uma inibição da oxidação da camada de hidrogênio adsorvida na região entre 0,05 e 0,3 V. Também se observa que a redução dos óxidos da superfície acontece a potenciais menos positivos do que os observados para a redução dos óxidos de Pt, o que é característico da presença de Rh no depósito¹⁶¹.

O início da oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido sobre este catalisador é em 0,45 V, mostrando desta forma um desempenho bastante similar ao observado sobre o catalisador Pt-Ru (Figura 49). Também se observa uma diminuição da corrente de reativação na varredura reversa do voltamograma, comparado ao observado até sobre o catalisador Pt-Ru (Figura 49). Estes resultados podem ser devidos à habilidade deste metal para adsorver oxigênio (e/ou formar óxidos) e para dissociar eficazmente o metanol e reagir com os fragmentos resultantes adsorvidos que contém carbono, como foi reportado anteriormente por Williams e colaboradores¹⁶³.

Figura 51 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizados sobre o eletrodo Pt-Rh/C/DDB a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e perfil voltamétrico do eletrodo no eletrólito de suporte a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Já, o início da oxidação eletroquímica de etanol sobre este catalisador é em $0,38 \text{ V}$, mostrando o bom desempenho deste catalisador para esta reação. Este alto desempenho pode ser explicado usando resultados da literatura, nos quais foi amplamente reportado que o Rh favorece à deprotonação e a quebra da ligação C-C no etanol^{131,164,166,167}.

d) Compósito Pt-MoO_x/C

O perfil voltamétrico do branco realizado sobre o eletrodo Pt-MoO_x/C/DDB e mostrado na Figura 52 (curva preta) mostra um aumento da capacitância na região da dupla camada e alguns picos relativos à formação de espécies oxigenadas sobre o Mo. Vários picos em $0,13$; $0,32$; $0,69$ e $1,03 \text{ V vs. HESS}$ podem ser vagamente observados nesta Figura e são devidos às mudanças no estado de oxidação do Mo desde 0 até VI, com os respectivos picos de redução do Mo(VI)–Mo(0)¹⁷³.

Figura 52 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizados sobre o eletrodo Pt-MoO_x/C/DDB a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e perfil voltamétrico do eletrodo no eletrólito de suporte a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Sobre este catalisador, o início da oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido é em $0,42 \text{ V}$, mostrando um desempenho similar ao observado sobre o catalisador Pt-Ir (Figura 50). Neste sentido, bons resultados para a oxidação eletroquímica de metanol têm sido obtidos pela combinação da Pt com elementos oxofílicos como Ru, Sn e Mo^{122,174,175,176}, devido a que estes promovem a eletrodissociação da água a potenciais menos positivos do que a Pt. Especificamente, os intermediários da mudança dos estados de oxidação do Mo (Mo(III) e Mo(IV)) trabalham como doadores de espécies OH^- para a Pt¹⁷³. Assim, isto explicariam o bom desempenho do catalisador Pt-MoO_x para esta reação.

Semelhantemente, o início da oxidação eletroquímica de etanol sobre este catalisador é em $0,42 \text{ V}$. Neste caso, o bom desempenho deste catalisador para esta reação está relacionado, além do mecanismo bifuncional, ao fato que o Mo presumivelmente ajuda na quebra da ligação C-C do etanol¹⁷⁷.

e) Compósito Pt-PbO_x/C

O perfil voltamétrico do branco obtido sobre o eletrodo Pt-PbO_x/C/DDB (curva preta na Figura 53) mostra um aumento da capacitância na região da dupla camada em comparação ao perfil obtido sobre a Pt (Figura 48).

Também, pode se observar nesta Figura, que este compósito apresenta uma elevada atividade catalítica para a oxidação de metanol, com baixas correntes de reativação e um valor de potencial de início da reação de 0,42 V. Neste contexto, foi mostrado recentemente num trabalho realizado no nosso grupo, que a adição de óxidos de chumbo à Pt incrementa grandemente o desempenho do catalisador para as reações de oxidação de metanol e etanol⁹¹, como também se observa na Figura 53. Consequentemente, este compósito apresenta uma diminuição de 190 mV no potencial de início da reação em comparação com a Pt.

Figura 53 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos 0,5 mol L⁻¹) em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) realizados sobre o eletrodo Pt-PbO_x/C/DDB a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e perfil voltamétrico do eletrodo no eletrólito de suporte a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Similarmente o potencial de inicio da oxidação eletroquímica de etanol (0,38V) apresenta uma diminuição de 140 mV com relação à Pt. Indicando que os óxidos deste metal podem favorecer tanto a adsorção de espécies oxigenadas a baixos potenciais, quanto a quebra da ligação C-C.

Neste sentido Casado-Rivera e colaboradores¹⁷⁸ observaram que a liga de fases intermetálicas ordenadas Pt-Pb apresentava um excelente desempenho para as reações de oxidação de metanol, etanol, ácido fórmico e etileno glicol e, no caso específico da oxidação de metanol, este material mostrou uma diminuição de 240 mV no valor do potencial de inicio da reação com relação ao observado sobre a Pt. Assim, os materiais contendo Pt e Pb aparecem eletrocatalisadores promissores para ser testados em aplicações em células a combustível que funcionem diretamente com álcoois.

f) Compósito Pt-TaO_x/C

Ueda e colaboradores¹³² reportaram que o perfil voltamétrico obtido em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) sobre um eletrodo de Pt-TaO_x mostra-se semelhante ao obtido sobre a Pt policristalina. Este mesmo efeito foi também reportado em comunicação recentemente por Boscovic e colaboradores¹⁷⁹ sobre um eletrodo de Pt-Ta₂O₅.

Assim, o perfil voltamétrico mostrado na Figura 54 realizado sobre o eletrodo Pt-TaO_x/C/DDB, não apresenta picos característicos dos processos superficiais do Ta, sendo observado somente o perfil da Pt levemente distorcido por causa da larga corrente capacitiva oferecida pelo substrato de carbono grafite e uma diminuição da corrente devida à redução de oxigênio sobre a Pt, como pode ser melhor observado na curva da Figura 55 que mostra somente o voltamograma realizado no eletrólito de suporte.

Figura 54 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizados sobre o eletrodo Pt-TaO_x/C/DDB a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e perfil voltamétrico do eletrodo no eletrólito de suporte a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 55 - Voltamograma cíclico (segundo ciclo) obtido em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizado sobre o eletrodo Pt-TaO_x/C/DDB a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Por outro lado, o potencial de início da oxidação eletroquímica de metanol sobre este catalisador que contem Ta é em 0,41 V, mostrando desta forma um melhor desempenho do que o observado sobre o catalisador Pt-Ru (Figura 49). Também se observa uma diminuição da corrente de reativação na varredura reversa do voltamograma, comparado à observada sobre o catalisador Pt-Ru (Figura 49). Assim uma diminuição de 200 mV no potencial de início da reação é observada em relação à Pt. Estes resultados podem ser explicados se consideramos o trabalho publicado por Ueda e colaboradores¹³², que propuseram que o TaO_x inibe a adsorção de CO sobre a Pt no catalisador Pt-TaO_x. Nesse catalisador, foram necessários 30 min para saturar a superfície do eletrodo com CO, enquanto que, as superfícies da Pt e do catalisador Pt-Ru foram saturadas com CO em 5 min de adsorção¹³².

Já o início da oxidação eletroquímica de etanol sobre este catalisador é em 0,42 V, indicando que, provavelmente este catalisador não favorece a quebra da ligação C-C no etanol e por isto, é menos eficiente para esta reação de oxidação quando comparado com a oxidação de metanol¹³¹.

IV.3.2.2. Eletrodos com Catalisadores Ternários

Em uma pesquisa realizada recentemente no nosso grupo⁹¹ foi mostrado que os compósitos baseados em misturas de metais e óxidos metálicos contendo Pt, Ru e Pb, modificados sobre carbono grafite pelo método Sol-gel, apresentam excelente atividade catalítica para as reações de oxidação de metanol e etanol em meio ácido, seguidos por compósitos deste tipo, mas que continham Pt, Ru e Ir na sua composição.

Assim, os compósitos de composição ternária, preparados e testados neste trabalho foram os que continham a seguinte composição: Pt-Ru-M (onde M pode ser: Rh, TaO_x ou MoO_x). Os voltamogramas realizados sobre estes catalisadores no eletrólito de suporte e na presença de metanol ou etanol encontram-se apresentados na Figura 56.

Figura 56 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizados sobre os eletrodos Pt-Ru-Rh/C/DDB, Pt-Ru-MoO_x/C/DDB e Pt-Ru-TaO_x/C/DDB a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e perfis voltamétricos dos eletrodos no eletrólito de suporte a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

O potencial de início da reação de oxidação de metanol sobre estes catalisadores ternários apresentou valores de 0,44; 0,40 e 0,43 V sobre os catalisadores Pt-Ru-Rh, Pt-Ru-TaO_x e Pt-Ru-MoO_x respectivamente. Assim o melhor desempenho catalítico foi observado sobre o catalisador contendo Pt, Ru e Ta na sua composição, provavelmente devido aos efeitos conferidos pelo Ru e pelo Ta, ou seja, o mecanismo bifuncional e a inibição da adsorção de CO sobre a Pt do compósito respectivamente.

Por outro lado, a oxidação eletroquímica de etanol apresentou potenciais de início em 0,36, 0,41 e 0,39 V sobre os catalisadores Pt-Ru-Rh, Pt-Ru-TaO_x e Pt-Ru-MoO_x respectivamente. Desta forma, estes resultados indicam que o Rh e os óxidos de Mo promovem a quebra da ligação C-C, semelhantemente ao efeito observado sobre os catalisadores binários que contem estas espécies.

Consequentemente, podemos afirmar que a presença da Pt, do Ru e dos óxidos de Ta é necessária para promover eficientemente a oxidação de metanol, devido aos diferentes efeitos apresentados pelo Ru e pelo TaO_x. Entretanto, é interessante estudar o efeito de um quarto componente neste catalisador, ou seja, um catalisador do tipo Pt-Ru-TaO_x-M, onde M pode ser um metal ou um óxido metálico e com fins de comparação é interessante estudar também o efeito de um quarto componente no catalisador Pt-Ru-PbO_x-M, ambos para estudar a reação de oxidação eletroquímica de metanol. Por outro lado, é interessante também o estudo da oxidação de etanol em meio ácido sobre os catalisadores Pt-Ru-TaO_x-M e Pt-Ru-PbO_x-M, onde M poderia ser Rh, Ir ou MoO_x, os quais aparentemente se mostraram eficientes para a quebra da ligação C-C do etanol.

IV.3.2.3. Eletrodos com Catalisadores Quaternários

a) Catalisadores do tipo Pt-Ru-TaO_x-M (M = Ir, PbO_x e MoO_x)

Na Figura 57 encontram-se os perfis voltamétricos do branco e da oxidação de metanol e etanol sobre os três catalisadores do tipo Pt-Ru-TaO_x-M.

Pode-se observar nesta Figura que entre 0 e 400 mV ocorrem os processos de adsorção e dessorção de H sobre a Pt, bastante inibidos pela presença do TaO_x, do Ru e do quarto metal ou óxido metálico no compósito. Pode-se observar também que entre 400 e 1300 mV existe um aumento na largura dos voltamogramas devido à formação e redução de óxidos dos compostos presentes no compósito, que aparecem todos misturados.

O potencial de início da reação de oxidação de metanol sobre estes catalisadores quaternários apresentou valores de 0,39; 0,38 e 0,41 V sobre os catalisadores Pt-Ru-TaO_x-Ir, Pt-Ru-TaO_x-PbO_x e Pt-Ru-TaO_x-MoO_x respectivamente. Assim o melhor desempenho foi observado sobre o catalisador Pt-Ru-TaO_x-PbO_x, provavelmente devido ao mecanismo bifuncional relativo apresentado pelo Ru somado à inibição da adsorção de CO sobre a Pt do compósito conferido pelo TaO_x e somado a efeitos sinérgicos apresentados pelos óxidos de chumbo, que ainda não tem sido explicados, e que certamente precisam ser entendidos e estudados utilizando técnicas apropriadas como XPS, DEMS, FTIR, entre outras.

A oxidação eletroquímica de etanol apresentou potenciais de início em 0,45, 0,34 e 0,34 V, sobre os catalisadores Pt-Ru-TaO_x-Ir, Pt-Ru-TaO_x-PbO_x e Pt-Ru-TaO_x-MoO_x respectivamente. Estes resultados indicam que os óxidos de chumbo e de molibdênio promovem a quebra da ligação C-C, semelhantemente ao observado sobre os catalisadores binários contendo estes materiais. Entretanto, é surpreendente a baixa atividade catalítica apresentada pelo catalisador Pt-Ru-TaO_x-Ir, que apresentou uma diminuição do início da reação de somente 50 mV em comparação com a Pt. Já os outros dois catalisadores quaternários apresentados nesta Figura apresentaram uma diminuição de 160 mV comparados com a Pt,. Adicionalmente, estes dois materiais apresentaram perfis de envenenamento semelhantes para a oxidação dos dois álcoois. Assim, aparentemente a combinação dos óxidos de Ta com o Ir desfavorece ou a adsorção e quebra da molécula de etanol ou a ocorrência de alguma reação intermédia desta reação de oxidação.

Figura 57 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), realizados sobre os eletrodos Pt-Ru-TaO_x-Ir/C/DDB, Pt-Ru-TaO_x-PbO_x/C/DDB e Pt-Ru-TaO_x-MoO_x/C/DDB a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e perfis voltamétricos dos eletrodos no eletrólito de suporte a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Consequentemente, podemos afirmar que o compósito quaternário contendo Pb na sua composição apresentara uma performance bastante satisfatória para ambas as reações de oxidação de metanol e etanol. Deve-se notar também que o preço do precursor de Pb é bastante reduzido quando comparado ao do Mo (que é ~6 vezes maior) e ao do Ir (que é ~27 vezes maior).

b) Catalisadores do tipo Pt-Ru-PbO_x-M (M = Ir e Rh)

A Figura 58 apresenta as respostas obtidas sobre os compósitos do tipo Pt-Ru-PbO_x-M em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e na oxidação de metanol e etanol. A presença de Pt é observada e apresenta características semelhantes às aquelas relatadas anteriormente. Assim como a mistura da formação e redução dos óxidos dos metais presentes no compósito.

Com respeito à oxidação de metanol, pode-se notar na Figura 58 que os compósitos apresentam correntes de reativação muito pequenas, ou seja, apresentam processos de envenenamento menos pronunciados. Entretanto, os valores do potencial de início da reação de oxidação de metanol sobre estes catalisadores quaternários foram de 0,49 e 0,31 V sobre os catalisadores Pt-Ru-PbO_x-Ir e Pt-Ru-PbO_x-Rh respectivamente. Assim, o catalisador contendo Ir, mesmo apresentando baixas correntes de reativação, apresenta também uma pobre eficiência para esta reação, indicando que, provavelmente a adsorção do álcool é dificultada neste compósito.

Deve-se ressaltar que, num estudo prévio realizado no nosso grupo⁹¹, mostrou-se que o catalisador ternário contendo Pt e óxidos de chumbo e irídio apresenta uma atividade catalítica pior até do que a observada sobre a Pt pura, indicando que a combinação do Pb e do Ir desfavorece enormemente esta reação de oxidação. No caso do catalisador Pt-Ru-PbO_x-Ir, embora a eficiência catalítica foi um tanto melhor do que a da Pt provavelmente pelo efeito benéfico do Ru no compósito, esta é menor até do que a observada sobre o catalisador Pt-Ru (vide Figura 49).

Já o compósito Pt-Ru-PbO_x-Rh apresentou uma atividade catalítica bastante elevada, iniciando a oxidação do metanol em potenciais torno de 300 mV menos positivos do que a Pt. Estudos posteriores deverão ser realizados para entender este efeito sinérgico.

Figura 58 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos 0,5 mol L⁻¹) em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) realizados sobre os eletrodos Pt-Ru-PbO_x-Ir/C/DDB e Pt-Ru-PbO_x-Rh/C/DDB a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e perfis voltamétricos dos eletrodos no eletrólito de suporte a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Pode-se observar também na Figura 58, que a corrente de oxidação do etanol em meio ácido se inicia em valores bastante baixos de potencial sobre o eletrodo Pt-Ru-PbO_x-

Rh/C/DDB, ou seja, 0,26 V, se observa também que a corrente de reativação neste compósito é baixa, indicando provavelmente a formação de pequenas quantidades de intermediários indesejáveis de reação durante o processo de oxidação. Estes resultados mostram que as habilidades do Rh em dehidrogenar a molécula do etanol desestabilizando-a, e de quebrar a ligação C-C discutido anteriormente e reportado na literatura^{131,164,166,167}, somado ao mecanismo bifuncional devido à presença do Ru e ao efeito sinérgico oferecido pelos óxidos de Pb produzem um excelente catalisador para esta reação eletrocatalítica.

Entretanto, uma menor atividade catalítica é observada sobre o compósito Pt-Ru-PbO_x-Ir/C que por sua vez é melhor do que a observada sobre a Pt, apresentando um potencial de início da reação em 0,37 V. Mostrando o favorecimento para a quebra da ligação C-C apresentado pelo Ir somado ao efeito negativo da combinação do mesmo com óxidos de Pb.

b) Catalisador Pt-Ru-MoO_x-Ir

As respostas eletroquímicas obtidas no eletrólito de suporte e nas oxidações de metanol e etanol sobre o catalisador Pt-Ru-MoO_x-Ir encontram-se apresentadas na Figura 59. A resposta do branco indica que os modificadores de Ru, Mo e Ir não apresentam processos superficiais claramente observáveis, sendo visível somente a presença da Pt no compósito.

A Figura 59 mostra ainda que a presença concomitante dos óxidos de Mo e do Ir metálico, apresentam propriedades catalíticas superiores as mostradas pelo compósito ternário preparado apenas com óxido de Mo (Pt-Ru-MoO_x) para a oxidação dos dois álcoois estudados (0,43 e 0,39 V para o metanol e etanol, respectivamente). Os valores de início da reação, observados sobre este catalisador quaternário foram de 0,35 e 0,36 V para a oxidação de metanol e etanol respectivamente, observando-se uma grande melhora na atividade catalítica, especialmente para a oxidação de metanol. Assim, catalisadores do tipo Pt-Ru-MoO_x-M, poderiam ser candidatos promissores para estas reações e posteriores estudos deverão ser realizados usando este tipo de material.

Figura 59 - Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) da oxidação eletroquímica de metanol e etanol (ambos $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em meio ácido (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) realizados sobre o eletrodo Pt-Ru-MoO_x-Ir/C/DDB a $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e perfil voltamétrico do eletrodo no eletrólito de suporte a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Tomando por base os resultados obtidos sobre os catalisadores binários, ternários e quaternários, pode se concluir que o método Sol-gel é uma técnica bastante promissora e factível para a elaboração de compósitos de metais e óxidos metálicos sobre pó de carbono para aplicações em eletrocatalise.

IV.3.3. Medidas Comparativas

As técnicas voltamétricas fornecem resultados de difícil comparação. Assim, para a realização de um confronto mais elaborado e com o objetivo de conhecer o comportamento em estado estacionário dos diferentes compósitos para a oxidação do metanol e etanol, foram realizadas curvas de polarização em estado estacionário (diagramas de Tafel) à temperatura ambiente (entorno de 20°C), já que este tipo de diagrama fornece uma comparação direta dos

potenciais de início das reações de oxidação e das atividades eletroquímicas dos compósitos de uma maneira direta. Estes resultados serão apresentados a seguir por separado para os catalisadores binários, ternários e quaternários.

IV.3.3.1. Oxidação Eletroquímica de Metanol

A Figura 60 apresenta os diagramas de Tafel construídos para a oxidação de metanol em meio ácido sobre os diferentes materiais pesquisados. Nesta figura pode-se observar que os catalisadores binários que apresentaram uma melhor atividade catalítica para esta reação são Pt-PbO_x e Pt-TaO_x, confirmando a tendência observada por voltametria cíclica (vide Figuras 53 e 54). Os valores do início da oxidação de metanol sobre todos os catalisadores estudados e determinados a partir das retas de Tafel encontram-se listados na Tabela 10. Observa-se nesta tabela que estes dois catalisadores binários forneceram uma diminuição de 190 mV no início da reação comparados com o mostrado pela Pt. Os valores da pseudo densidade de corrente (*j*) medidos a 0,4 V vs. HESS encontram-se também listados nesta tabela.

Como consequência desta alta atividade catalítica, um aumento nesta densidade de corrente de ~7 vezes é observado no catalisador Pt-PbO_x em relação ao catalisador Pt-Ru, enquanto que, o incremento é de aproximadamente 4 vezes nos catalisadores Pt-TaO_x e Pt-Rh, mostrando o bom desempenho destes catalisadores para esta reação.

Já no caso dos catalisadores ternários, o melhor desempenho catalítico é observado sobre os catalisadores Pt-Ru-Rh e Pt-Ru-TaO_x, com uma aumento na densidade de corrente determinada a 0,4V de aproximadamente 6 vezes em ambos os catalisadores comparados com a observada sobre o catalisador Pt-Ru, sugerindo que a combinação da Pt com estes elementos produz bons catalisadores para esta reação.

Figura 60 - Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L⁻¹ em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹), obtidas sobre os compósitos: (A) binários, (B) ternários e (C) quaternários, fixados em suporte de DDB. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização.

Tabela 10 - Potencial de início da reação de oxidação eletroquímica de metanol e pseudo densidade de corrente determinada a 0,4 V vs. HESS.

Catalisador	Potencial de início da reação / V vs. HESS*	Pseudo densidade de corrente determinada a 0,4V* / A (g Pt)⁻¹
Pt	0,48	--
Pt-Ru	0,35	0,48
Pt-Ir	0,33	0,95
Pt-Rh	0,32	2,07
Pt-MoO _x	0,33	0,71
Pt-PbO _x	0,29	3,59
Pt-TaO _x	0,29	2,08
Pt-Ru-Rh	0,29	3,13
Pt-Ru-MoO _x	0,32	1,38
Pt-Ru-TaO _x	0,29	3,07
Pt-Ru-TaO _x -Ir	0,29	1,97
Pt-Ru-TaO _x -PbO _x	0,21	8,44
Pt-Ru-TaO _x -MoO _x	0,24	6,63
Pt-Ru-PbO _x -Ir	0,37	0,63
Pt-Ru-PbO _x -Rh	0,26	3,27
Pt-Ru-MoO _x -Ir	0,24	4,82

* Valores extraídos dos diagramas de Tafel

Finalmente, pode se observar na Figura 60 e na Tabela 10 que os melhores catalisadores para a oxidação de metanol em meio ácido são os seguintes: Pt-Ru-TaO_x-PbO_x > Pt-Ru-TaO_x-MoO_x ≈ Pt-Ru-MoO_x-Ir, apresentando uma diminuição no potencial de início da reação de 270 mV no primeiro caso e de 240 mV nos últimos dois catalisadores em relação à Pt. Esta elevada atividade catalítica ainda produz um aumento na pseudo densidade de corrente determinada a 0,4 V de ~ 18; 14 e 10 vezes em relação ao valores obtidos sobre Pt-Ru, respectivamente.

Consequentemente, pode se notar que os catalisadores do tipo Pt-Ru-TaO_x-M, apresentam excelentes atividades catalíticas para esta reação. Isto pode ser devido aos efeitos benéficos do Ru e do TaO_x discutidos anteriormente. Esta atividade é especialmente favorável quando M é MoO_x ou PbO_x, no primeiro caso devido provavelmente as espécies oxigenadas presentes no metal a baixos potenciais¹⁷³ e provavelmente também à baixa afinidade deste metal para com o CO¹⁸⁰ e portanto, mais sítios superficiais de Mo podem estar disponíveis num largo intervalo de potenciais para a dissociação da água e contribuindo desta forma à geração de espécies OH⁻ que oxidam os intermediários orgânicos adsorvidos sobre os sítios de Pt adjacentes.

No caso do chumbo, o efeito sinérgico apresentado pelo Pb e os seus óxidos ainda não tem sido explicado, entretanto, uma alta tolerância ao envenenamento por CO tem sido observado por Volpe e colaboradores¹⁸¹ sobre fases intermetálicas ordenadas de Pt-Pb. Nesse estudo nenhuma evidencia de adsorção de CO foi observado por FTIR. Más, posteriores estudos deverão ser realizados usando estes compósitos contendo chumbo e preparados por Sol-gel.

Por outro lado, o efeito catalítico muito menos acentuado para esta reação observado por voltametria cíclica sobre o catalisador Pt-Ru-PbO_x-Ir (vide Figura 58), manteve-se ainda nos experimentos de estado estacionário, mostrando que a combinação de compostos de chumbo e irídio não é aconselhável para esta reação eletroquímica, como foi descrito anteriormente por Suffredini⁹¹, quem mostrou que um compósito de Pt-(IrO₂-PbO_x)/C apresenta uma atividade catalítica pior do que a observada sobre o eletrodo Pt/C/DDB. No caso do catalisador quaternário aqui testado, a atividade catalítica foi ligeiramente melhor do que a observada sobre a Pt, devido provavelmente ao mecanismo bifuncional que está presente quando os elementos Pt e Ru encontram-se contidos no mesmo catalisador.

IV.3.3.2. Oxidação Eletroquímica de Etanol

A Figura 61 apresenta os diagramas de Tafel construídos para a oxidação de etanol em meio ácido sobre os diferentes materiais pesquisados. Nesta figura pode-se observar que os catalisadores binários que apresentaram uma melhor atividade catalítica para esta reação são o catalisador Pt-Rh, seguido pelo catalisador Pt-PbO_x. Os valores do início da oxidação de etanol sobre todos os catalisadores estudados e determinados a partir das retas de Tafel encontram-se listados na Tabela 11, assim como os valores de j medidos a 0,4 V. Pode se observar nesta tabela que estes catalisadores binários forneceram uma diminuição de 210 e 180 mV no início da reação comparados com a mostrada pela Pt respectivamente. Consequentemente, um aumento na pseudo densidade de corrente de ~5 e 3 vezes é observado sobre estes catalisadores em relação ao observado sobre o compósito Pt-Ru/C, mostrando o bom desempenho catalítico destes compósitos para esta reação.

Pode ainda se observar na Tabela 11 que a mistura de Pt, Ru e Rh melhora ainda mais o desempenho catalítico para esta reação quando comparado com Pt-Ru e com Pt-Rh. Este resultado é coerente com os resultados observados usando eletrodo de DDB modificados diretamente com estes metais (ou seus óxidos) e discutidos na secção IV.2.2.3.

Finalmente pode ser observado na Figura 61 e nos valores listados na Tabela 11, que o comportamento em estado estacionário indica uma maior eficiência para a oxidação do etanol quando utilizados os compósitos Pt-Ru-TaO_x-PbO_x e Pt-Ru-PbO_x-Rh fixados em diamante, seguidos pelos compósitos preparados com Pt-Ru-MoO_x-Ir e pelo de Pt-Ru-PbO_x-Ir. Assim, uma diminuição do valor de potencial de início da reação tão alta quanto 260 mV é observada sobre os catalisadores Pt-Ru-TaO_x-PbO_x e Pt-Ru-PbO_x-Rh com valores de j (a $E = 4,0$ V) quase 9 vezes maiores do que o valor apresentado pelo catalisador Pt-Ru.

Figura 61 - Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de etanol 0,5 mol L⁻¹ em meio ácido (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹), obtidas sobre os compósitos: (A) binários, (B) ternários e (C) quaternários, fixados em suporte de DDB. Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente potencioestática medida após 300 s de polarização.

Tabela 11 - Potencial de início da reação de oxidação eletroquímica de etanol e pseudo densidade de corrente determinada a 0,4 V vs. HESS.

Catalisador	Potencial de início da reação / V vs. HESS*	Pseudo densidade de corrente determinada a 0,4V* /A (g Pt) ⁻¹
Pt	0,46	--
Pt-Ru	0,34	1,22
Pt-Ir	0,31	1,99
Pt-Rh	0,25	5,96
Pt-MoO _x	0,30	2,52
Pt-PbO _x	0,28	3,91
Pt-TaO _x	0,30	2,34
Pt-Ru-Rh	0,23	6,79
Pt-Ru-MoO _x	0,25	6,11
Pt-Ru-TaO _x	0,28	2,70
Pt-Ru-TaO _x -Ir	0,34	1,56
Pt-Ru-TaO _x -PbO _x	0,20	10,53
Pt-Ru-TaO _x -MoO _x	0,25	4,13
Pt-Ru-PbO _x -Ir	0,23	6,09
Pt-Ru-PbO _x -Rh	0,20	10,19
Pt-Ru-MoO _x -Ir	0,23	5,81

* Valores extraídos do diagramas de Tafel

Entretanto, uma influencia negativa é observada no catalisador Pt-Ru-TaO_x-Ir, que apresentou a pior atividade catalítica dos catalisadores quaternários, sendo superada por todos os catalisadores ternários estudados e até pelos binários menos Pt-Ru. Considerando que os catalisadores Pt-Ru-TaO_x e Pt-TaO_x apresentam atividades superiores às mostradas pelo catalisador Pt-Ru-TaO_x-Ir, podemos supor que a combinação do Ir com o TaO_x tem um efeito negativo para catalisar esta reação.

Finalmente, usando os resultados obtidos nos diagramas de Tafel podemos escrever a ordem crescente de atividade catalítica dos materiais sintetizados para a oxidação de metanol 0,5 mol L⁻¹ em meio ácido como sendo:

$$\begin{aligned} & \text{Pt-Ru-TaO}_x\text{-PbO}_x > \text{Pt-Ru-TaO}_x\text{-MoO}_x \approx \text{Pt-Ru-MoO}_x\text{-Ir} > \text{Pt-Ru-PbO}_x\text{-Rh} > \\ & \text{Pt-Ru-TaO}_x\text{-Ir} \approx \text{Pt-Ru-TaO}_x \approx \text{Pt-TaO}_x \approx \text{Pt-Ru-Rh} \approx \text{Pt-PbO}_x > \text{Pt-Rh} \approx \text{Pt-Ru-MoO}_x > \\ & \text{Pt-MoO}_x \approx \text{Pt-Ir} > \text{Pt-Ru} > \text{Pt-Ru-PbO}_x\text{-Ir} > \text{Pt} \end{aligned}$$

Da mesma maneira, a ordem crescente de atividade catalítica dos mesmos materiais sintetizados, mas para a oxidação de etanol 0,5 mol L⁻¹ em meio ácido pode ser escrita como sendo:

$$\begin{aligned} & \text{Pt-Ru-TaO}_x\text{-PbO}_x \approx \text{Pt-Ru-PbO}_x\text{-Rh} > \text{Pt-Ru-Rh} \approx \text{Pt-Ru-PbO}_x\text{-Ir} \approx \text{Pt-Ru-MoO}_x\text{-Ir} > \text{Pt-Ru-} \\ & \text{TaO}_x\text{-MoO}_x \approx \text{Pt-Rh} \approx \text{Pt-Ru-MoO}_x > \text{Pt-PbO}_x \approx \text{Pt-Ru-TaO}_x > \text{Pt-TaO}_x \approx \text{Pt-MoO}_x > \text{Pt-Ir} > \\ & \text{Pt-Ru} \approx \text{Pt-Ru-TaO}_x\text{-Ir} > \text{Pt} \end{aligned}$$

IV.4. Pó de Diamante Dopado com Boro

Devido à excelente estabilidade física e química do BBD e pelo fato do mesmo permitir a deposição de óxidos metálicos de tamanhos nanométricos que, de outro modo, são reduzidos quando usado carbono sp², o DDB (carbono sp³) é uma alternativa muito viável para ser usado como suporte para catalisadores. De fato, o futuro de ânodos avançados para sistemas de células a combustível poderia estar focalizado no uso de diamante com alta área superficial como um novo material dimensionalmente estável. Desta forma, nesta parte da tese serão apresentados os resultados obtidos a partir da produção de pó de DDB e posterior modificação direta com óxidos metálicos de Pt e Ru, produzindo desta forma um compósito

com alta área superficial, que foi usado para estudar a sua atividade catalítica para a reação de oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido.

IV.4.1. Caracterização Física

Uma vez preparado o compósito de pó de diamante catalisado, contendo os metais Pt e Ru com uma relação atômica de 75:25, este foi fixado em um substrato de DDB usando a metodologia descrita na seção III.2.3.2. Este pó catalisado foi então caracterizado por MEV, EDX, DRX e a determinação da área eletroativa do eletrodo preparado desta forma foi realizada usando a metodologia descrita na seção III.2.2.3.

Assim, a Figura 62 mostra Imagens de MEV com uma amplificação de mil (Figura 62A) e de cinco mil vezes (Figura 62B) registradas sobre a superfície do Pt-RuO_x/DDB em pó/DDB. Estas imagens revelam que o pó de DDB tem partículas com tamanhos diferentes, na faixa entre 1 até 50 µm. Adicionalmente, na Figura 62B pode se observar que os catalisadores estão depositados como clusters irregularmente distribuídos nas superfícies do pó de DDB (regiões claras na figura).

A **B**

Figura 62 – Micrografias obtidas por MEV com amplificação de mil (A) e cinco mil (B) vezes, registradas sobre a superfície do Pt-RuO_x/DDB em pó modificado pelo método Sol-gel.

As análises semiquantitativas realizadas por EDX sobre o pó de DDB catalisado confirmam a presença de Pt, Ru e O₂ na superfície do pó de DDB. As medidas de EDX também foram usadas para calcular as proporções atômicas dos elementos metálicos presentes no depósito. Esta proporção atômica foi de 74,4:25,6 (Pt:Ru), mostrando uma excelente concordância entre os valores experimentais e os valores teóricos ou esperados (Pt:Ru, 75:25).

Outro aspecto importante revelado pela técnica de EDX é a distribuição dos elementos mapeada na superfície do eletrodo (Figura 63). Este mapeamento indica que as partículas dos catalisadores não só estão organizadas como clusters na superfície, mas também ao acaso e homogeneamente depositadas sobre a superfície inteira do pó de DDB no eletrodo.

Figura 63 - Mapeamento elementar realizado por EDX sobre o eletrodo de Pt-RuO_x/DDB em pó, mostrando a distribuição dos diferentes componentes na mesma região da superfície.

A Figura 64 apresenta os padrões de DRX registrados nas superfícies dos pós de Pt-RuO_x/DDB (Figura 64A) e do Pt-Ru/C comercial (Figura 64B). A resposta do eletrodo Pt-RuO_x/DDB em pó, revela a presença de um depósito de platina de policristalina (JCPDS #04-0802) com os picos característicos nos valores de 2 θ de 39,8; 46,2; 67,4 e 81,2 graus, que correspondem aos planos de reflexão (111), (200), (220) e (311), respectivamente.

Os picos em valores de 2 θ perto de 83,3 e 85,9 graus correspondem aos planos cristalinos do RuO₂ (JCPDS #02-1365). Deve se notar que o pico em 67,4 graus, pode ser relativo a ambas as estruturas: à Pt e ao RuO₂. Além disso, os picos em 43,9 e 91,5 graus correspondem aos planos cristalinos do Ru (JCPDS #06-0663), mostrando uma deposição

heterogênea do rutênio cristalino, na forma metálica e como óxido metálico. A presença do carbono do diamante também é observada em 75,3 graus.

Figura 64 – Difratomogramas obtidos por DRX, registrados sobre os compósitos de: (A) Pt-RuO_x/DDB em pó e (B) Pt-Ru/C da E-Tek. As linhas verticais representam as posições dos picos da Pt policristalina.

Por outro lado, uma mudança significativa para valores de 2θ mais elevados é observada nos picos de difração registrados sobre a amostra comercial de Pt-Ru/C com respeito aos valores de 2θ dos picos relativos à Pt policristalina (linhas verticais na Figura 64). Isto é um indicio da existência de uma solução sólida Pt-Ru (liga), com uma contração da rede cristalina da Pt devido à substituição de alguns átomos de Pt pelos átomos de Ru que têm tamanhos menores ($r_{Ru}=0,134$ nm e $r_{Pt}=0,138$ nm)¹⁸².

A dimensão media dos cristalitos do depósito de Sol-gel, estimada usando o software (WinFit 1.2)¹⁵⁹ a partir dos difratogramas de DRX foi de 4,6 nm, demonstrando novamente que o método de Sol-gel é uma técnica eficiente e muito apropriada para produzir depósitos catalíticos nanométricos na superfície do DDB. Além disso, o tamanho do cristalito calculado no catalisador comercial foi de 2,6 nm.

Com a finalidade de comparar corretamente as respostas eletroquímicas dos eletrodos, foram calculadas as áreas eletroquimicamente ativas do pó de DDB modificado e do pó comercial Pt-Ru/C (E-Tek), ambos fixados em uma superfície de DDB, usando a metodologia previamente descrita (seção III.2.2.3.). Todas as densidades de corrente apresentadas foram calculadas usando os valores das áreas eletroquimicamente ativas assim determinadas e que foram de $12,1 \text{ cm}^2$ para o eletrodo Pt-Ru/C/DDB e de $9,8 \text{ cm}^2$ para o eletrodo Pt-RuO_x/DDB pó/BDD.

IV.4.2. Estudos Eletroquímicos

O eletrodo de Pt-RuO_x/DDB em pó, foi caracterizado eletroquimicamente por voltametria cíclica no eletrólito de suporte. A resposta encontra-se apresentada na Figura 65, este voltamograma mostra uma resposta semelhante à observada sobre um eletrodo de Pt, mas também se observa a inibição dos picos de adsorção/desorção de hidrogênio, devido à incorporação do rutênio, como também correntes maiores na região da dupla camada devido aos processos redox do óxido de rutênio. Estes resultados indicam que as partículas de catalisador têm um bom contato elétrico com a superfície de pó de diamante e elevada pureza, como já foi evidenciado nas modificações realizadas sobre o filme de DDB e discutidas na seção IV.2.2.

A oxidação eletroquímica de metanol em médio ácido foi estudada inicialmente por voltametria cíclica sobre o eletrodo de Pt-RuO_x/DDB em pó (linha preta) e para fins de comparação sobre o catalisador comercial Pt-Ru/C (E-Tek, 20% massa de catalisador) (linha vermelha) como pode ser observado em Figura 66.

Os potenciais de início da oxidação de metanol (determinados a $i = 0,04 \text{ mA cm}^{-2}$) apresentam valores próximos em aproximadamente 0,40 V em ambos os eletrodos. Além disso, a magnitude das densidades de corrente nos potenciais de operação usuais de uma

célula a combustível (ou seja, entre aproximadamente 0,4 e 0,8 V *vs.* HESS) é bastante semelhante para ambos os eletrodos.

Figura 65 – Voltamograma cíclico (segundo ciclo) obtido sobre o eletrodo de Pt-RuO_x/DDB em pó/DDB em solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 66 – Voltamogramas cíclicos para a oxidação eletroquímica de metanol 0,5 mol L⁻¹ em solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ realizadas sobre os eletrodos de Pt-RuO_x/DDB em pó/DDB (linha preta) e Pt-Ru/C/DDB (linha vermelha). $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$

Consequentemente, o pó de DDB modificado preparado neste trabalho, mostra uma atividade eletrocatalítica para oxidação de metanol muito satisfatória, até mesmo comparada com o compósito de carbono modificado considerado o estado da arte (Pt-Ru/C). Porém, os valores dos potenciais de início da oxidação de metanol determinados por voltametria cíclica (Figura 66) poderiam estar incorretos, devido à maior corrente capacitiva observada no catalisador comercial. Desta forma, para superar esta situação, foram realizadas também curvas de polarização em estado estacionário para o estudo da oxidação eletroquímica de metanol, as que são exibidas na forma de diagramas Tafel na Figura 67.

Figura 67 – Diagramas de Tafel para a oxidação eletroquímica de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em solução aquosa $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 realizadas sobre os eletrodos de Pt-RuO_x/DDB em pó/DDB (★) e Pt-Ru/C/DDB (●). Todos os dados foram obtidos a partir dos valores de corrente medida após 300 s de polarização.

Observa-se na Figura 67 que, embora os catalisadores apresentem densidades de corrente semelhantes, o processo de oxidação de metanol começa em 0,32 V e 0,34 V sobre os catalisadores Pt-RuO_x/DDB em pó e Pt-Ru/C respectivamente, mostrando um ganho de 20

mV no catalisador suportado no pó de DDB, provavelmente devido à elevada atividade catalítica para oxidação de metanol apresentada pelo óxido de rutênio⁹⁵⁻⁹⁷.

As curvas de Tafel mostradas na Figura 67 para a oxidação de metanol apresentam uma inclinação entorno de 120 mV dec^{-1} sobre o catalisador Pt-Ru/C, enquanto que sobre o catalisador Pt-RuO_x/DDB pó, este valor aumenta até aproximadamente 145 mV dec^{-1} . Da teoria cinética de reação de eletrodos, uma inclinação de Tafel próxima de 118 mV dec^{-1} indica que a reação envolvendo a primeira transferência de elétrons é a determinante da velocidade da reação. Por outro lado, a inclinação observada sobre o compósito Pt-RuO_x/DDB pó, sugere uma diferença no mecanismo da reação de oxidação de metanol, provavelmente relacionada à existência de espécies oxigenadas (óxidos de rutênio) a baixos potenciais¹⁸³.

Consequentemente, o eletrocatalisador preparado desta maneira mostrou uma excelente atividade catalítica para a oxidação de metanol, resultando em um potencial de início 20 mV menor do que o observado sobre um catalisador comercial nas mesmas condições experimentais. Assim, o pó de DDB modificado preparado pelo método de Sol-gel mostra uma atividade catalítica até melhor do que a observada sobre um compósito comercial considerado como o estado da arte (catalisador Pt-Ru/C). Desta forma, foi demonstrada a viabilidade do uso de pó de DDB como suporte para eletrocatalisadores.

Finalmente, é importante mencionar que atualmente existem e estão comercialmente disponíveis conjuntos Membrana/Eletrodo (MEA, sigla do inglês: Membrane Electrode Assembly) para PEMFCs de alta temperatura¹⁸⁴. Esta membrana é baseada em um polímero polibenzimidazol e ácido fosfórico e opera em temperaturas entre 160 e 180°C. Estes sistemas poderão ser o futuro da tecnologia de PEMFCs e o desenvolvimento de suportes para catalisadores com alta estabilidade a elevadas temperaturas será ainda mais necessário e urgente para aplicações práticas.

CONCLUSÕES

A partir dos estudos das propriedades eletroquímicas do DDB pode-se concluir que:

O eletrodo de DDB pré-tratado catodicamente apresenta uma grande melhora na resposta eletroquímica com uma superfície aparentemente mais condutora, quando comparado às respostas observadas usando eletrodos da mesma dopagem mas pré-tratados anódica ou termicamente.

O pré-tratamento catódico (-3,0 V, 30 min) não introduz diferenças estruturais detectáveis nem mudanças significativas na relação de carbono sp^2/sp^3 no filme de DDB, indicando que a melhora na resposta eletroquímica apresentada pelo eletrodo pré-tratado catodicamente é devida somente a mudanças superficiais, provavelmente nas terminações superficiais do filme de DDB (principalmente terminações hidrogênio).

Eletrodos de DDB pré-tratados catodicamente tem um comportamento eletroquímico dinâmico apresentando uma perda da reversibilidade para o sistema reversível $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ em função do tempo de exposição ao ar, devido à perda de hidrogênio superficial decorrente da oxidação da superfície do eletrodo pelo oxigênio do ar. Este fato reforça a necessidade de se voltar a pré-tratar catodicamente o eletrodo antes de realizar algum experimento eletroquímico, para se obter resultados reprodutíveis e confiáveis, especialmente se o eletrodo não foi utilizado por um longo período de tempo. Também se conclui que o comportamento dinâmico da superfície do eletrodo de DDB é dependente do seu nível de dopagem sendo que, esta dinamicidade é inversamente dependente ao teor de boro do eletrodo sugerindo um efeito estabilizante do hidrogênio pelo boro superficial.

Extensivas polarizações catódicas conduzem a uma degradação física importante da superfície do DDB inclusive com o desprendimento do filme em algumas áreas, presumivelmente por um processo de erosão cavitativa.

A erosão da superfície do eletrodo de DDB durante a polarização catódica produz um incremento aparente na área eletroquimicamente ativa, ou seja, na quantidade de sítios ativos. Devido a que a erosão da superfície expõe mais boro à superfície e aumenta a região da superfície altamente condutora do DDB.

A quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do eletrodo é proporcional à dopagem do mesmo. Estes sítios ativos estão presumivelmente relacionados à quantidade de boro superficial presente no eletrodo.

Todos os eletrodos utilizados nesta tese (300, 800, 2000 e 8000 ppm de B) apresentam uma superfície heterogênea quando polarizados catodicamente (sítios com alta condutividade e sítios com menor condutividade) e parcialmente bloqueada quando polarizados anodicamente (resposta sigmoidal), formando arranjos de microeletrodos (provavelmente sítios ricos em boro).

A largura da janela eletroquímica de potencial é inversamente dependente ao nível de dopagem do eletrodo, devido à maior condutividade superficial do eletrodo com maior dopagem, que por sua vez, é devido, à quantidade de sítios ativos (presumivelmente ricos em boro) presentes no eletrodo.

A partir dos estudos realizados com eletrodos de DDB modificados diretamente pelo método Sol-gel pode-se concluir que:

A modificação de eletrodos de DDB com Pt pelo método Sol-gel utilizando-se diversos tipos de pré e pós-tratamentos da superfície produz recobrimentos catalíticos mais estáveis do que outros métodos relatados na literatura e a aplicação de um filme de Nafion[®] sobre o recobrimento preserva integralmente o depósito.

As partículas de Pt depositadas diretamente sobre o eletrodo de DDB por Sol-gel têm um bom contato elétrico com a superfície do diamante e elevada pureza.

O método Sol-gel é bastante eficiente para produzir depósitos de catalisadores de tamanhos nanométricos com uma composição atômica bem controlada e uma distribuição homogênea na superfície do DDB.

Uma diminuição de 180 mV no potencial de início da reação de oxidação de etanol foi observada sobre o eletrodo Pt-RuO₂-RhO₂/BDD comparado com a Pt, com um aumento de 12 vezes na corrente observada em condições de estado estacionário. Provavelmente devido à habilidade mostrada pelo ródio para quebrar a ligação C-C somada ao mecanismo bifuncional fornecido pelo catalisador Pt-Ru.

O envenenamento da superfície do eletrodo por intermediários adsorvidos das reações de oxidação de metanol e de etanol é grandemente inibido sobre o catalisador ternário Pt-RuO₂-RhO₂/BDD, comparado com os eletrodos Pt-RuO₂/BDD e Pt/BDD. Assim, este catalisador é bastante promissor para ser usado em anodos de células a combustível que funcionem diretamente com álcoois.

A partir dos estudos realizados com eletrodos de DDB modificados indiretamente pelo método Sol-gel pode-se concluir que:

O método Sol-gel produz depósitos nanométricos sobre carbono grafite em pó com composições próximas aos valores experimentais, exceto para aqueles sintetizados com Pb e Mo. O Rutênio depositado por Sol-gel se deposita preferencialmente como RuO₂ sobre a superfície do DDB e como Ru metálico sobre o carbono grafite, provavelmente devido ao poder redutor do grafite.

A atividade catalítica para a oxidação de metanol dos diferentes compósitos fixados sobre diamante segue a seguinte ordem:

Para a oxidação de etanol, a ordem de atividade pôde ser determinada como sendo:

Os melhores catalisadores para a oxidação de metanol foram: $\text{Pt-Ru-TaO}_x\text{-PbO}_x > \text{Pt-Ru-TaO}_x\text{-MoO}_x \approx \text{Pt-Ru-MoO}_x\text{-Ir}$, que apresentaram uma diminuição no potencial de início da reação de 270; 240 e 240 mV respectivamente em relação à Pt. Consequentemente, catalisadores do tipo $\text{Pt-Ru-TaO}_x\text{-M}$ são promissores para futuras aplicações práticas.

No caso do etanol os catalisadores que apresentaram melhor desempenho foram a $\text{Pt-Ru-TaO}_x\text{-PbO}_x$ e a $\text{Pt-Ru-PbO}_x\text{-Rh}$, seguidos pelo catalisador Pt-Ru-Rh .

A partir dos estudos preliminares realizados com eletrodos de DDB em pó modificados diretamente pelo método Sol-gel pode-se concluir que:

Os catalisadores estão depositados como clusters de tamanhos entre 500 nm e 5 μm e se encontram irregularmente, mas homoganeamente distribuídos nas superfícies do pó de DDB. A Pt se deposita na forma metálica sobre o pó de DDB enquanto que, o Ru apresenta uma deposição heterogênea na forma metálica e como óxido metálico.

O pó de DDB modificado com Pt-RuO_x mostrou uma excelente atividade catalítica para a oxidação de metanol, que foi maior do que a observada sobre um catalisador comercial considerado como o estado da arte (Pt-Ru/C da E-TEK) nas mesmas condições experimentais. Desta forma, foi mostrada a possibilidade do uso de pó de DDB como suporte para eletrocatalisadores para aplicações em células a combustível que funcionem diretamente com álcoois.

De modo geral, as metodologias e estudos propostos para este projeto de doutorado foram completados e os resultados obtidos foram altamente satisfatórios.

TRABALHOS FUTUROS

Considerando a expressiva degradação física apresentada por eletrodos de DDB durante extensivas polarizações catódicas e a necessidade de se realizar este pré-tratamento para se obter resultados confiáveis e reprodutíveis, é importante determinar a “polarização catódica mínima” necessária (carga necessária) para se obter superfícies de diamante com elevada condutividade sem degradar a sua superfície.

É importante se determinar os valores de “polarização catódica mínima” usando diversos níveis de dopagem, para que estes resultados sirvam como base para que qualquer pesquisador que use eletrodos de DDB saiba como polarizar os seus eletrodos (qualquer nível de dopagem) antes de realizar medidas eletroquímicas sem degradar a superfície do mesmo.

Os resultados satisfatórios apresentados neste trabalho na área de eletrocatalise encorajam a continuação destes estudos. Para um maior entendimento dos processos de oxidação de metanol e etanol, seria interessante a realização de estudos de eletrólise exaustiva com o objetivo de acompanhar e caracterizar os produtos de reação em função do tempo de oxidação, possibilitando assim a proposição de mecanismos de oxidação dos álcoois estudados, além de ensaios em operação contínua para a avaliação da estabilidade e da durabilidade destes materiais.

Para uma melhor caracterização dos materiais, medidas de absorção atômica ou plasma poderiam ser realizadas, visando estabelecer com precisão a quantidade relativa de cada metal nos compósitos sintetizados.

Estudar a variação da composição dos materiais que apresentaram resultados mais interessantes para a oxidação de metanol, como Pt-Ru-TaO_x-PbO_x, Pt-Ru-TaO_x-MoO_x, Pt-Ru-MoO_x-Ir e Pt-Ru-PbO_x-Rh, possibilitando a otimização dos processos de oxidação, diminuindo desta forma os custos de operação do processo global.

Estudar a variação da composição dos materiais que apresentaram melhores atividades catalíticas para a reação de oxidação de etanol, como Pt-Ru-TaO_x-PbO_x, Pt-Ru-PbO_x-Rh, Pt-Ru-MoO_x-Ir e Pt-Ru-PbO_x-Ir, possibilitando a otimização dos processos de oxidação, diminuindo desta forma os custos de operação do processo global.

Considerando os bons resultados encontrados sobre os catalisadores contendo compostos de Pb e Ta e visando uma diminuição dos custos, é interessante preparar e testar catalisadores ternários do tipo Pt-PbO_x-M ou do tipo Pt-TaO_x-M, onde M pode ser um composto que iniba a adsorção de CO como o TaO_x ou que adicionalmente dissocie a água a baixos potenciais como o MoO_x, a fim de preparar catalisadores para a oxidação de metanol, ou onde M pode ser um composto que promova a quebra da ligação C-C como o Rh, para o estudo da oxidação eletroquímica de etanol.

Estudos por XPS dos compósitos permitiriam determinar com maior precisão a composição e o estado de oxidação de todos os metais presentes nos compósitos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BURTON, C. V. Artificial Diamonds, **Nature**, v.72, p.397, 1905.
2. BUNDY, F.P. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus, **Journal of Chemical Physics**, v.38, p.631-&, 1963.
3. MATSUMOTO, S.; SATO, Y.; TSUTSUMI, M.; SETAKA, N. Growth of diamond particles from methane-hydrogen gás, **Journal of Material Science**, v.17, p.3106-3112, 1982.
4. KAMO, M.; SATO, Y.; MATSUMOTO, S.; SETAKA, N. Diamond synthesis from gas-phase in microwave plasma, **Journal of Crystal Growth**, v.62, p. 642-644, 1983.
5. ZHANG, R.J.; LEE, S.T.; LAM, Y.W. Characterization of heavily boron-doped diamond films, **Diamond and Related Materials**, v.5, p.1288-1292, 1996.
6. VARNIN, V.P. Thermodynamic and Kinetic Factors in Diamond Crystallization Under Metastable Conditions. **Carbon**, v.28, p.795,1990.
7. SLACK, G.A., BARTRAM, S.F. Thermal-Expansion of Some Diamond-Like Crystals. **Journal of Applied Physics**, v.46, p.89-98, 1975.
8. FISHER, V.; GANDINI, D.; LAUFER, S.; BLANK, E.; COMNINELLIS, C. Preparation and characterization of Ti/Diamond electrodes, **Electrochimica Acta**, v.44, p. 521-524, 1998.
9. BACHMANN, P.K.; MESSIER R. Emerging Technology of Diamond Thin Films. **Chemical Engineer News**, v.67, p.24-27, 1989.
10. WU, Z.Y.; YANO, T.; TRYK, D.A.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. Observation of Electrochemical C-60 Reduction of a Diamond Thin Film Electrode at Room Temperature. **Chemistry Letters**, v.27, p.503-504, 1998.

11. SWAIN, G.M. The susceptibility to surface corrosion in acidic fluoride media – a comparison of diamond, HOPG and glassy carbon electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v.141, p.3382-3393, 1994.

12. VINOKUR, N.; MILLER, B.; AVYIGAL, Y.; KALISH, R. Electrochemical behavior of boron-doped diamond electrodes, **Journal of the Electrochemical Society**, v.143, p.L238-L240, 1996.

13. PLESKOV, Y.V. Synthetic diamond in electrochemistry. **Russian Chemical Reviews**, v.68, n.5, p.381-392, 1999.

14. PLESKOV, Y.V. Electrochemistry of diamond: A review. **Russian Journal of Electrochemistry**, v.38, n.12, p.1275-1291, 2002.

15. TENNE, R.; LÉVY-CLÉMENT, C. Diamond electrodes. **Israel Journal of Chemistry**, v.38, p.57-73, 1998.

16. RAO, N.T.; FUJISHIMA, A. Recent advances in electrochemistry of diamond, **Diamond and Related Materials**, v.9, n.3-6, p.384-389, 2000.

17. GOETING, C.H.; MARKEN, F.; GUTIÉRREZ-SOSA, A.; COMPTON, R.G.; FOORD, J.S. Electrochemically induced surface modifications of boron-doped diamond electrodes: an X-ray photoelectron spectroscopy study, **Diamond and Related Materials**, v.9, n.3-6, p.390-396, 2000.

18. FERRO, S.; DE BATTISTI, A. Electron transfer reactions at conductive diamond electrodes, **Electrochimica Acta**, v.47, n.10, p.1641-1649, 2002.

19. GRANGER, M.C.; SWAIN, G.M. The influence of surface interactions on the reversibility of ferri/ferrocyanide at boron-doped diamond thin-film electrodes, **Journal of the Electrochemical Society**, v.146, n.12, p.4551-4558, 1999.

20. TRYK, D.A.; TSUNOZAKI, K.; RAO, T.N.; FUJISHIMA, A. Relationships between surface character and electrochemical processes on diamond electrodes: dual roles of surface termination and near-surface hydrogen, **Diamond and Related Materials**, v.10, n.9-10, p.1804-1809, 2001.

21. DUO, I.; FUJISHIMA, A.; COMNINELLIS, C. Electron transfer kinetics on composite diamond (sp^3)–graphite (sp^2) electrodes, **Electrochemistry Communications**, v.5, n.8, p.695-700, 2003.

22. DUO, I.; LEVY-CLEMENT, C.; FUJISHIMA, A.; COMNINELLIS, C. Electron transfer kinetics on boron-doped diamond Part I: Influence of anodic treatment, **Journal of Applied Electrochemistry**, v.34, n.9, p.935-943, 2004.

23. SUFFREDINI, H.B.; MACHADO, S.A.S; AVACA, L.A. The water decomposition reactions on boron-doped diamond electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.15, p.16-21, 2004.

24. PERRET, A.; HAENNI, W.; SKINNER, N.; TANG, X.M.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, C.; CORREA, B.; FOTI, G. Electrochemical behavior of synthetic diamond thin film electrodes. **Diamond and Related Materials**, v.8, p.820-823, 1999.

25. SUFFREDINI, H.B.; PEDROSA, V.A.; CODOGNOTO, L.; ROCHA-FILHO, R.C.; MACHADO, S.A.S; AVACA, L.A. Enhanced electrochemical response of boron-doped diamond electrodes brought on by a cathodic surface pre-treatment. **Electrochimica Acta**, v.49, p.4021-4026, 2004.

26. CODOGNOTO, L.; ZUIN, V.; de SOUZA, D.; YARIWAKE, J.H.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Electroanalytical and chromatographic determination of pentachlorophenol and related molecules in a contaminated soil: a real case example. **Microchemical Journal**, v.77, p.177-184, 2004.

27. CODOGNOTO, L.; MACHADO, S.A.S.; AVACA L.A. Selective oxidation of pentachlorophenol on diamond electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.33, p.951-957, 2003.

28. CODOGNOTO, L.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Square wave voltammetry on boron-doped diamond electrodes for analytical determinations. **Diamond and Related Materials**, v.11, p.1670-1675, 2002.

29. PEDROSA, V.A., CODOGNOTO, L.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Is the boron-doped diamond electrode a suitable substitute for mercury in pesticide analyses? A comparative study of 4-nitrophenol quantification in pure and natural waters. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.573, p.11-18, 2004.

30. PEDROSA, V.A., AVACA, L.A. Determinação Voltamétrica do 4-Clorofenol Sobre o Eletrodo de Diamante Dopado com Boro Utilizando a Voltametria de Onda Quadrada. **Química Nova**, v.26, n.6, p.844-849, 2003.

31. PEDROSA, V. A., CODOGNOTO, L., AVACA, L. A. Electroanalytical Determination of 4-Nitrophenol by Square Wave Voltammetry on Diamond Electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.14, p.530-535, 2003.

32. SUFFREDINI, H.B.; SANTOS, M.C.; CODOGNOTO, L.; de SOUZA, D.; HOMEM-de-MELLO, P.; HONÓRIO, K.M.; da SILVA, A.B.F.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Electrochemical behavior of nicotine studied by voltammetric techniques on boron-doped diamond electrode. **Analytical Letters**, v.38, p.115-1125, 2005.

33. MAHE, E.; DEVILLIERS, D.; COMMINELLIS, C. Electrochemical reactivity at graphitic micro-domains on polycrystalline boron doped diamond thin-films electrodes, **Electrochimica Acta**, v.50, n.11, p.2263-2277, 2005.

34. SALAZAR-BANDA, G.R.; ANDRADE, L.S.; NASCENTE, P.A. P.; PIZANI, P.S.; ROCHA-FILHO, R.C.; AVACA, L.A. On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments, **Electrochimica Acta**, v.51, n.22, p.4612-4619, 2006.
35. KATSUKI, N.; TAKAHASHI, E.; TOYODA, M.; KUROSU, T.; IIDA, M.; WAKITA, S.; NISHIKI, Y.; SHIMAMURE, T. Water electrolysis using diamond thin-film electrodes, **Journal of the Electrochemical Society**, v.145, n.7, p.2358-2362, 1998.
36. PANIZZA, M.; SINÉ, G.; DUO, I.; QUATTARA, L.; COMNINELLIS, C. Electrochemical polishing of boron-doped diamond in organic media, **Electrochemical and Solid-State Letters**, v.6, n.12, p.D17-D19, 2003.
37. DEUERLER, F.; LEMMER, O.; FRANK, M.; POHL, M.; HESSING, C. Diamond films for wear protection of hardmetal tools, **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v.20, n.2, p.115-120, 2002.
38. STELLA, J.; SCHÜLLER, E.; HEßING, C.; HAMED, O.A.; POHL, M.; STÖVER, D. Cavitation erosion of plasma-sprayed NiTi coatings, **Wear**, v.260, n.9-10, p.1020-1027, 2006.
39. MAIER, F.; RIEDEL, M.; MANTEL, B.; RISTEIN, J.; LEY, L. Origin of surface conductivity in diamond, **Physical Review Letters**, v.85, n.16, p.3472-3475, 2000.
40. ROSSI, M.C.; SPAZIANI, F.; SALVATORI, S.; CONTE, G. Electronic properties of hydrogen and oxygen terminated surfaces of polycrystalline diamond films, **Physica Status Solidi A-Applied Research**, v.199, n.1, p.71-76, 2003.
41. SZAMEITAT, M.; JIANG, X.; BEYER, W. Influence of adsorbates on the surface conductivity of chemical vapor deposition diamond, **Applied Physics Letters**, v.77, n.10, p.1554-1556, 2000.

42. RISTEIN, J.; MAIER, F.; RIEDEL, M.; CUI, J.B.; LEY, L. Surface electronic properties of diamond, **Physica Status Solidi A-Applied Research** v.181, n.1, p.65-76, 2000.
43. RISTEIN, J.; RIEDEL, M.; LEY, L. Electrochemical surface transfer doping - The mechanism behind the surface conductivity of hydrogen-terminated diamond, **Journal of the Electrochemical Society**, v.151, n.10, p.E315-E321, 2004.
44. KUSAKABE, K.; SOBANA, A.; SOTOWA, K-I.; IMATO, T.; TSUBOTA, T. Electrical properties of boron-doped diamond films synthesized by MPCVD on an iridium substrate, **Diamond and Related Materials**, v.12, n.8, p. 1396–1401, 2003.
45. HOLT, K.B.; BARD, A.J.; SHOW, Y.; SWAIN, G.M. Scanning electrochemical microscopy and conductive probe atomic force microscopy studies of hydrogen-terminated boron-doped diamond electrodes with different doping levels, **The Journal of Physical Chemistry B**, v.108, n.39, p.15117-15127, 2004.
46. WILSON, N.R.; CLEWES, S.L.; NEWTON, M.E.; UNWIN, P.R.; MACPHERSON, J.V. Impact of Grain-Dependent Boron Uptake on the Electrochemical and Electrical Properties of Polycrystalline Boron Doped Diamond Electrodes, **Journal of Physical Chemistry B**, v.110, n.11, p.5639-5646, 2006.
47. LIMA-NETO, P. **Estudos de corrosão e eletrocatalise em sistemas de óxidos derivados de Sol-gel**. São Carlos, 1996. 131p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
48. MATTOS-COSTA, F.I. **Eletrodos de óxidos de Ru-Ir e de Ir-Ta derivados do processo Sol-gel para a reação de desprendimento de oxigênio em meio ácido**. São Carlos, 2000. 233p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
49. TRASATTI, S. **Electrodes of conductive metallic oxides**. Amsterdam, Elsevier, 1981. Part A, p.366.

50. TRASATTI, S. **Electrodes of conductive metallic oxides**. Amsterdam, Elsevier, 1981. Part B, p.702.

51. TRASATTI, S.; O'GRADY, W.E. Properties and applications of RuO₂-based electrodes. **Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering**, v.12, p.177-261, 1981.

52. CARAPUÇA, H.M.; PEREIRA, M.I.S; COSTA, F.M.A. Effect of the preparation procedure on the surface properties of NiCo₂O₄ electrodes. **Materials Research Bulletin**, v.25, p.1183-1192, 1990.

53. TRASATTI, S. Transition metal oxides: versatile materials for electrocatalysis. In: LIPKOWSKI, J.; ROSS, P.N., eds. **The Electrochemistry of Novel Materials**. New York, John Wiley & Sons, 1994. p.207-295.

54. SALIMI, A.; KAMALEDDIN, A.; KAYATIYAN, G.R. Preparation and electrocatalytic properties of a nickel pentacyanonitrosylferrate modified carbon composite electrode by two-step Sol-gel technique: improvement of the catalytic activity. **Electrochimica Acta**, v.49, p.413-422, 2004.

55. TRINCHI, A.; LI, Y.X.; WLODARSKI, W.; KACILIUS, S.; PANDOLFI, L.; RUSSO, S.P.; DUPLESSIS, J.; VITICOLI, S. Investigation of sol-gel prepared Ga-Zn oxide thin films for oxygen gas sensing. **Sensors and Actuators A**, v.108, p.263-270, 2003.

56. VILLULLAS, H.M.; MATTOS-COSTA, F.I.; NASCENTE, P.A.P.; BULHÕES, L.O.S. Anodic oxidation of formaldehyde on Pt-modified SnO₂ thin film electrodes prepared by a sol-gel method. **Electrochimica Acta**, v.49, p.3909-3916, 2004.

57. DI, J.; BI, S.; ZHANG, F. Electrochemical determination of maltol in beverages with glassy carbon electrode and its silica sol-gel modified electrode. **Talanta**, v.63, p.265-272, 2004.

58. CHEN, S.; SUN, Z.; SHI, K.; WANG, S.; MENG, J.; LIU, Q.; HAN, Z. Preparation and crystalline qualities of SrTiO₃ and CeO₂ buffer layers fabricated on Ni substrates via a sol–gel method for YBCO coated conductors. **Physica C: Superconductivity**, v.412-414, p.871-876, 2004.

59. FALLET, M.; MAHDJOUB, H.; GAUTIER, B.; BAUER, J.B. Electrochemical behavior of ceramic sol–gel coatings on mild steel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.293, p. 527-533,2001.

60. AEGERTER, M.A.; PUETZ, J.; GASPARRO, G.; AL-DAHOUDI, N. Versatile wet deposition technique for functional oxide coatings. **Optical Materials**, v.26, p.155-162, 2004.

61. SUFFREDINI, H.B.; CERNE, J.L.; CRNKOVIC, F.C.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. Recent developments in electrode materials for water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.25, p.415-423, 2000.

62. GALLARDO, J.; DURAN, A.; GARCIA,I.; CELIS, J.P.; ARENAS, M.A.; CONDE, A. Effect of sintering temperature on the corrosion and wear behavior of protective SiO₂-Brased Sol-gel coatings, **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v.27, p. 175-183, 2003.

63. ATIK, M.; NETO, P.D.; AVACA, L.A.; AEGERTER, M.A. Sol-gel thin films for corrosion protection, **Ceramics International**, v.21, n.6, p.403-406, 1995.

64. DE LIMA NETO, P.; ATIK, M.; AVACA, L. A.; AEGERTER, M. A. Sol-Gel ZrO₂ Coatings for Chemical Protection of Stainless Steel, **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v.1, p.177-184, 1994.

65. DE LIMA NETO, P.; ATIK, M.; AVACA, L. A.; AEGERTER, M. A. Sol-Gel Coatings for Chemical Protection of Stainless Steel, **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, v.2, p.529-534, 1994.

66. ATIK, M.; DE LIMA NETO, P.; AVACA, L. A.; AEGERTER, M. A.; ZARZYCKI, J.
Protection of 316L Stainless Steel Against Corrosion by SiO₂ Coatings, **Journal of Materials Science Letters**, v.13, p.1081-1085, 1994.

67. ATIK, M.; DE LIMA NETO, P.; AEGERTER, M.A.; AVACA, L.A. Sol-Gel TiO₂-SiO₂
Films as Protective Coatings Against Corrosion of 316L Stainless Steel in H₂SO₄
Solutions, **Journal of Applied Electrochemistry**, v.25, p.142-148, 1995.

68. DE LIMA NETO, P.; ATIK, M.; AEGERTER, M.A.; AVACA, L.A.; ROCHA-FILHO
R.C. Electrochemical Studies of the Corrosion of 316L Stainless Steel Coated with
Sol-Gel ZrO₂ Films, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.6, p.33-37, 1995.

69. PERDOMO, L. F.; DE LIMA NETO, P.; AEGERTER, M.A.; AVACA, L.A. Sol-Gel
Deposition of ZrO₂ Films in Air and in Oxygen-free Atmospheres for Chemical
Protection of 304 Stainless Steel. A Comparative Corrosion Study, **Journal of Sol-
Gel Science & Technology**, v.15, p.87-91, 1999.

70. SIMÕES, M.; ASSIS, O.B.G.; AVACA, L.A. Some Properties of Protective Sol-Gel
Glass Coatings on Sintered Stainless Steels, **Journal of Non-Crystalline Solids**,
v.273, p.159-163, 2000.

71. SIMÕES, M.; ASSIS, O.B.G.; AVACA, L.A. Electrochemical Characterization of Sol-
Gel Protective ZrO₂ Coatings on Sintered Stainless Steel, **Key Engineering
Materials**, v.189-190, p.358-362, 2001.

72. MATTOS-COSTA, F.I.; DE LIMA NETO, P.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A.
Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived Ru_xIr_{1-x}O₂ coatings for
oxygen evolution in acid medium, **Electrochimica Acta**, v.44, p.1515-1523, 1998.

73. CAIRES, M.I.; **Obtenção por sol-gel e caracterização de eletrocatalisadores para aplicação em células a combustível com oxidação direta de metanol**, São Carlos, 2001, 154 p, Tese (Doutorado no Programa Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais) - Interunidades em Ciencia e Engenharia de Materiais, IQSC/EESC/IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos 2001.

74. TSUBOTA, T.; TANII, S.; IDA, S.; NAGATA, M.; MATSUMOTO, Y. Chemical modification of diamond surface with $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ using benzoyl peroxide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.5, 1474-1480, 2003.

75. KRUUSMA, J.; BANKS, C.E.; COMPTON, R.G. Mercury-free sono-electroanalytical detection of lead in human blood by use of bismuth-film-modified boron-doped diamond electrodes. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 379, p.700-706, 2004.

76. FOORD, J.S.; GOETING, C.H. Electrochemically controlled modification of CVD diamond surfaces. **Diamond and Related Materials**, v.13, p.1054-1058, 2004.

77. AWADA, M.; STROJEK, J.W.; SWAIN, G.M. Electrodeposition of metal adlayers on boron-doped diamond thin-film electrodes, **Journal of the Electrochemical Society**, v.142, n.3, p. L42-L45, 1995.

78. DUO, I.; MICHAUD, P.A.; HAENNI, W.; PERRET, A.; COMNINELLIS, C. Activation of boron-doped diamond with IrO_2 clusters. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v.3, p.325-326, 2000.

79. Mc KENZIE, K.; MARKEN, F. Electrochemical characterization of hydrous ruthenium oxide nanoparticle decorated boron-doped diamond electrodes. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v.5, n.9, p. E47-E50, 2002.

80. TERASHIMA, C.; RAO, T.N.; SARADA, B.V.; SPATARU, N.; FUJISHIMA, A.
Electrodeposition of hydrous iridium oxide on conductive diamond electrodes for catalytic sensor applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.544, p.65-74, 2003.

81. GAO, J.-S.; ARUNAGIRI, T.; CHEN, J.-J.; GOODWILL, P.; CHYAN, O. Preparation and characterization of metal nanoparticles on a diamond surface, **Chemistry of Materials**, v.12, p.3495-3500, 2000.

82. WANG, J.; SWAIN, G.M.; TACHIBANA, T.; KOBASHI, K. Incorporation of Pt particles in boron-doped diamond thin films, **Electrochemical and Solid State Letters**, v.3, n.6, p.286-289, 2000.

83. WANG, J.; SWAIN, G.M. Fabrication and evaluation of platinum/diamond composite electrodes for electrocatalysis, **Journal of the Electrochemical Society**, v.150, n.1, p.E24-E32, 2003.

84. MONTILLA, F.; MORALLON, E.; DUO, I.; COMNINELLIS, C.; VAZQUEZ, J.L.
Platinum particles deposited on synthetic boron-doped diamond surfaces: Application to methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v.48, p.3891-3897, 2003.

85. HONDA, K.; YOSHIMURA, M.; KAWAKITA, K.; FUJISHIMA, A.; SAKAMOTO, Y.; YASUI, K.; NISHIO, N.; MASUDA, H.; Electrochemical characterization of carbon nanotube/nanohoneycomb diamond composite electrodes for a hybrid anode of Li-ion battery and super capacitor. **Journal of the Electrochemical Society**, v.151, p.A532-A541, 2004.

86. SINÉ, G.; COMNINELLIS, C. Nafion[®]-assisted deposition of microemulsion-synthesized platinum nanoparticles on BDD - Activation by electrogenerated (OH)-O-center dot radicals, **Electrochimica Acta**, v.50, n.11, p.2249-2254, 2005.

87. SALAZAR-BANDA, G.R.; SUFFREDINI, H.B.; AVACA, L.A. Improved stability of PtOx sol-gel-modified diamond electrodes covered with a Nafion® film, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.16, n.5, p.903-906, 2004.

88. SUFFREDINI, H.B.; SALAZAR-BANDA, G.R.; TANIMOTO, S.T.; CALEGARO, M. L.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. AFM studies and electrochemical characterization of boron-doped diamond surfaces modified with metal oxides by the Sol-gel method, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.17, n.2, p.257-264, 2006.

89. De BATTISTI, A.; FERRO, S. Electrocatalysis at conductive diamond modified by noble-metal oxides. **Journal of Physical Chemistry B**, v.105, p.1679-1682, 2001.

90. FERRO, S.; De BATTISTI, A. Electrocatalysis and chlorine evolution reaction at ruthenium dioxide deposited on conductive diamond. **Journal of Physical Chemistry B**, v.106, p.2249-2254, 2002.

91. SUFFREDINI, H.B.; **Eletrodos de diamante modificados direta ou indiretamente com óxidos metálicos pela técnica Sol-gel para a oxidação de metanol e etanol**. São Carlos, 2005. 121p. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos 2005.

92. HUPERT, M.; MUCK, A.; WANG, J.; STOTTER, J.; CVACKOVA, Z.; HAYMOND, S.; SHOW, Y.; SWAIN, G.M. Conductive diamond thin-films in electrochemistry, **Diamond and Related Materials**, v.12, n.10-11, p.1940-1949, 2003.

93. APPLEBY A.J. Corrosion in low and high-temperature fuel-cells - an overview, **Corrosion**, v.43, n.7, p.398-408, 1987

94. ANTOLINI, E. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells, **Journal of Materials Science**, v.38, n.14, p.2995-3005, 2003.

95. ROLISON, D.R.; HAGANS, P.L.; SWIDER-LYONS, K.E.; LONG, J.W. Role of hydrous ruthenium oxide in Pt-Ru direct methanol fuel cell anode electrocatalysts: The importance of mixed electron/proton conductivity, **Langmuir**, v.15, n.3, p.774-779, 1999.
96. LONG, J.W.; STROUD, R.M.; SWIDER-LYONS, K.E.; ROLISON, D.R. How to make electrocatalysts more active for direct methanol oxidation - Avoid PtRu bimetallic alloys!, **Journal of Physical Chemistry B**, v.104, n.42, p.9772-9776, 2000.
97. DMOWSKI, W.; EGAMI, T.; SWIDER-LYONS, K.E.; LOVE, C.T.; ROLISON, D.R. Local atomic structure and conduction mechanism of nanocrystalline hydrous RuO₂ from X-ray scattering **Journal of Physical Chemistry B**, v.106, n.49, p.12677-12683, 2002.
98. FISCHER, A.E.; SWAIN, G.M. Preparation and characterization of boron-doped diamond powder - A possible dimensionally stable electrocatalyst support material, **Journal of the Electrochemical Society**, v.152, n.9, p.B369-B375, 2005.
99. FERREIRA, N.G.; SILVA, L.L.G.; CORAT, E.J. Electrochemical activity of boron-doped diamond electrodes grown on carbon fiber cloths, **Diamond and Related Materials**, v.11, n.3-6, p.657-661, 2002.
100. ALMEIDA, E.C.; DINIZ, A.V.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; FERREIRA, N.G. Electrochemical characterization of doped diamond-coated carbon fibers at different boron concentrations. **Thin Solid Films**, v.485, n.1-2, p.241-246, 2005.
101. OLIVEIRA-NETO, A.; FRANCO, E.G.; ARICÒ, E.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E.R.; Electro-oxidation of methanol and ethanol on Pt-Ru/C and Pt-Ru-Mo/C electrocatalysts prepared by Bönemann's method. **Journal of the European Ceramic Society**, v.23, p.2987-2992, 2003.

102. SARMA, L.S.; LIN, T.D.; TSAI, Y.W.; CHEN, J.M.; HWANG, B.J.; Carbon-supported Pt–Ru catalysts prepared by the Nafion stabilized alcohol-reduction method for application in direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v.139, p.44-54, 2005.

103. JUSYS, Z.; BEHM, R.J. Simultaneous oxygen reduction and methanol oxidation on a carbon-supported Pt catalyst and mixed potential formation-revisited. **Electrochimica Acta**, v.49, p.3891-3900, 2004.

104. BONNEMANN, H.; BRIJOUX, W.; BRINKMANN, R.; DINJUS, E.; FRETZEN, R.; JOUBEN, T.; KORALL, B. Highly dispersed metal clusters and colloids for the preparation of active liquid-phase hydrogenation catalysts. **Journal of Molecular Catalysis**, v.74, p.323-333, 1992.

105. OKADA, T, SUZUKI, Y.; HIROSE, T.; OZAWA, T. Novel system of electrocatalysis for methanol oxidation based on platinum and organic metal complexes. **Electrochimica Acta**, v.49, p.385-395, 2004

106. SUFFREDINI, H.B.; TRICOLI, V.; AVACA, L.A.; VATISTAS, N. Sol-gel method to prepare active Pt-RuO₂ coatings on carbon powder for methanol oxidation. **Electrochemistry Communications**, v.6, p.1025-1028, 2004.

107. SUFFREDINI, H.B.; TRICOLI, V.; VATISTAS, N.; AVACA, L.A. Electro-oxidation of methanol and ethanol using a Pt–RuO₂/C composite prepared by the sol–gel technique and supported on boron-doped diamond. **Journal of Power Sources**, v.158, p.124-128, 2006.

108. ZHOU, W.; ZHOU, B.; LI, W.Z.; ZHOU, Z.H.; SONG, S.Q.; SUN, G.; XIN, Q.; DOURVATZIDES, S.; GOULA, M.; TSIAKARAS, P. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. **Journal of Power Sources**, v.126, p.16-22, 2004.

109. LAMY, C.; RUSSEAU, S.; BELGSIR, E.M.; CONTANCEAU, C.; LÉGER, J.M.
Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v.49, p.3901-3908, 2004.
110. XIONG, L.; MANTHIRAM, A. Catalytic activity of Pt–Ru alloys synthesized by a microemulsion method in direct methanol fuel cells. **Solid State Ionics**, v.176, p.385-392, 2005.
111. CHOI, J.H.; PARK, K.W.; PARK, I.S.; NAM, W.H.; SUNG, Y.E. Methanol electro-oxidation and direct methanol fuel cell using Pt/Rh and Pt/Ru/Rh alloy catalysts. **Electrochimica Acta**, v.50, p.783-786, 2004.
112. LEE, K.; NAM, J.H.; LEE, J.H.; CHO, S.M.; JUNG, C.H.; CHOI, H.G.; CHANG, Y.Y.; KWON, Y.U.; NAM, J.D. Methanol and proton transport control by using layered double hydroxide nanoplatelets for direct methanol fuel cell. **Electrochemistry Communications**, v.7, p.113-118, 2005.
113. HEINZEL, A.; BARRAGAN, V.M. A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells, **Journal of Power Sources**, v.84, n.1, p.70-74, 1999.
114. GUPTA, S.S.; MAHAPATRA, S.S.; DATTA, J. A potential anode material for the direct alcohol fuel cell. **Journal of Power Sources**, v.131, p.169-174, 2004.
115. WANG, M.Y.; CHEN, J.H.; FAN, Z.; TANG, H.; DENG, G.H.; HE, D.L.; KUANG, Y.F. Ethanol electro-oxidation with Pt and Pt-Ru catalysts supported on carbon nanotubes. **Carbon**, v.42, p.3251-3272, 2004.
116. PEREIRA, M.G.; JIMÉNEZ, M.D.; ELIZALDE, M.P.; MANZO-ROBLEDO, A.; ALONSO-VANTE, N. Study of the electrooxidation of ethanol on hydrophobic electrodes by DEMS and HPLC. **Electrochimica Acta**, v.49, p.3917-3925, 2004.

117. SEILER, T.; SAVINOVA, E.R.; FRIEDRICH, K.A.; STIMMING, U. Poisoning of PtRu/C catalysts in the anode of a direct methanol fuel cell: a DEMS study. **Electrochimica Acta**, v.49, p.3927-3936, 2004.
118. BATISTA, E.A.; MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects for methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.571, p.273-282, 2004.
119. SOUZA, J.P.I. **Eletro-oxidação de metanol e etanol sobre eletrodepósitos de Pt, Rh, PtRh e PtRu: Um estudo de eletrocatalise usando as técnicas de FTIRin-situ e DEMS on-line**. São Carlos, 2000. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.
120. HUGUES, V.B.; MILES, R. A cyclic voltammetric investigation of adsorbed residues derived from methanol on platinum-based electrocatalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v.154, p.87-107, 1983.
121. BEDEN, B.; LAMY, C.; BEWICK, A.; KUNIMATSU, K. Electrosorption of methanol on platinum electrode. IR spectroscopy evidence for adsorbed CO species. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.121, p.343-347, 1981.
122. WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms - Part II. Enhancement of the oxidation of methanol methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 60, p.267-273, 1975.
123. KRAUSA, M.; VIELSTICH, W. Study of the electrocatalytic influence of Pt/Ru and Ru on the oxidation of residues of small organic molecules, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.379, n.1-2, p.307-314, 1994.
124. TONG, Y. Y.; KIM, H.S.; BABU, P.K.; WASZCZUK, P.; WIECKOWSKI, A.; OLDFIELD, E. **Journal of the American Chemical Society**, v.124, p.468-473, 2002.

125. SANTOS, M.C.; COGO, L.; TANIMOTO, S.T.; BULHÕES, L.O.S. A nanogravimetric investigation of the charging processes on Ruthenium oxide Thin films and Their Effect on Methanol Oxidation. **Applied Surface Science**, 2006, no prelo.
126. PROFETI, L.P.R.; SIMÕES, F.C.; OLIVI, P.; KOKOH, K.B.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Application of Pt + RuO₂ catalysts prepared by thermal decomposition of polymeric precursors to DMFC, **Journal of Power Sources**, 2005, no prelo.
127. WANG, J.; WASMUS, S.; SAVINELL, R.F. Evaluation of Ethanol, 1-propanol and 2-propanol in a direct oxidation polymer electrolyte fuel cell. **Journal of the Electrochemical Society**, v.142, p.4218-4224, 1995.
128. HITMI, H.; BELGSIR, E.M.; LÉGER, J.M.; LAMY, C.; LEZNA, R.O. A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium. **Electrochimica Acta**, v.39, p.407-415, 1994.
129. VIGIER, F.; COUTANCEAU, C.; HAHN, F.; BELGSIR, E.M.; LAMY, C.; On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.563, p.81–89, 2004.
130. GURAU, B.R.; VISWANATHAN, R.; LIU, R.X.; LAFRENZ, T.J.; LEY, K.L.; SMOTKIN, E.S.; REDDINGTON, E.; SAPIENZA, A.; CHAN, B.C.; MALLOUK, T.E.; SARANGAPANI, S. Structural and electrochemical characterization of binary, ternary, and quaternary platinum alloy catalysts for methanol electro-oxidation, **Journal of Physical Chemistry B**, v.102, n.49, p.9997-10003, 1998.
131. 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, **Journal of Physical Chemistry B**, v.106, n.38, p.9825-9830, 2002.

132. UEDA, A.; YAMADA, Y.; IOROI, T.; FUJIWARA, N.; YASUDA, K.; MIYAZAKI, Y.; KOBAYASHI, T. Electrochemical oxidation of CO in sulfuric acid solution over Pt and PtRu catalysts modified with TaO_x and NbO_x, **Catalysis Today**, v.84, n.3-4, p.223-229, 2003.

133. JUSYS, Z.; SCHMIDT, T.J.; DUBAU, L.; LASCH, K.; JÖRISSEN, L.; GARCHE, J.; BEHM, R.J. Activity of PtRuMeO_x (Me = W, Mo or V) catalysts towards methanol oxidation and their characterization, **Journal of Power Sources**, v.105, n.2, p.297-304, 2002.

134. CALEGARO, M.L.; SUFFREDINI, H.B.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. **Journal of Power Sources**, in press.

135. SCHMIDT, T.J.; GASTEIGER, H.A.; STAB, G.D; URBAN, P.M.; KOLB, D.M.; BEHM, R.J. Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration. **Journal of the Electrochemical Society**, v.145, n.7, p. 2354-2358, 1998.

136. SALVADORI, M.C.; CATTANI, M.; MAMMANA, V.; MONTEIRO, O.R.; AGER III, J.W.; BROWN, I.G. Fabrication of free-standing diamond membranes, **Thin Solid Films**, v.290-291, n.15, p.157-160, 1996.

137. FERRO, S.; DAL COLLE, M.; DE BATTISTI, A. Chemical surface characterization of electrochemically and thermally oxidized boron-doped diamond film electrodes, **Carbon**, v.43, n.6, p.1191-1203, 2005.

138. CUI, J.B.; RISTEIN, J.; LEY, L. Dehydrogenation and the surface phase transition on diamond (111): Kinetics and electronic structure, **Physical. Review B**, v.59, n.8, p.5847-5856, 1999.

139. HAYASHI, K.; YAMANAKA, S.; WATANABE, H.; SEKIGUCHI, T.; OKUSHI, H.; KAJIMURA, K. Investigation of the effect of hydrogen on electrical and optical properties in chemical vapor deposited on homoepitaxial diamond films, **Journal of Applied Physics**, v.81, n.2, p.744-753, 1997.
140. WILSON, J.I.B.; WALTON, J.S.; BEAMSON, G. Analysis of chemical vapour deposited diamond films by X-ray photoelectron spectroscopy, **Journal of Electron Spectroscopy And Related Phenomena**, v.121, n.1-3, p.183-201, 2001.
141. KULESZA, S.; PATYK, J.; ROZPLOCH, F. Spontaneous decrease of high surface electrical conductivity in diamond exposed to atmospheric air, **Chemical Physics Letters**, v.391, n.1-3, p.56-59, 2004.
142. LIAO, C.; WANG, Y.; YANG, S. Depth profiles of boron and hydrogen in boron-doped diamond films and related performance characteristics, **Diamond and Related Materials**, v.8, n.7, p.1229-1233, 1999.
143. LOMBARDI, E.B.; MAINWOOD, A.; OSUCH, K. Interaction of hydrogen with boron, phosphorus, and sulfur in diamond, **Physical Review B**, v.70, n.20, p.205201-1, 2004.
144. GOETING, C.H.; JONES, F.; FOORD, J.S.; EKLUND, J.C.; MARKEN, F.; COMPTON, R.G.; CHALKER, P.R.; JOHNSTON, C. Electrochemistry at boron-doped diamond films grown on graphite substrates: redox-, adsorption and deposition processes, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.442, n.1-2, p.207-216, 1998.
145. WHEELER, D.W.; WOOD, R.J.K. CVD diamond: Erosion resistant hard material, **Surface Engineering**, v.19, n.6, p.466-470, 2003.
146. CAI, Y.; **Theory for fundamental reactions in fuel cells**. Cleveland, Ohio, 2005. Tese (Doctor of Philosophy) - Department of Chemistry, Case Western Reserve University, Cleveland 2005.

147. DAVIES, T.J.; MOORE, R.R.; BANKS, C.E.; COMPTON, R.G. The cyclic voltammetric response of electrochemically heterogeneous surfaces, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.574, n.1, p.123-152, 2004.
148. DAVIES, T.J.; BANKS, C.E.; COMPTON, R.G. Voltammetry at spatially heterogeneous electrodes, **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.9, n.12, p.797–808, 2005.
149. DAVIES, T.J.; COMPTON, R.G. The cyclic and linear sweep voltammetry of regular and random arrays of microdisc electrodes: Theory, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.585, n.1, p. 63–82, 2005.
150. DAVIES, T.J.; HYDE, M.E.; COMPTON, R.G. Nanotrench Arrays Reveal Insight into Graphite Electrochemistry, **Angewandte Chemie International Edition**, v.44, n.32, p.5121–5126, 2005.
151. BARD, A.J.; **Voltammetry at Ultramicroelectrodes**, in *Electroanalytical Chemistry, A series of Advances*, Marcel Dekker INC. 2005, p.229.
152. LI, N.H.; SUN, S.G.; CHEN, S.P. Studies on the role of oxidation states of the platinum surface in electrocatalytic oxidation of small primary alcohols, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.430, n.1-2, p.57–67, 1997.
153. CHEN, S.; SCHELL, M. A comparison of multistability in the electrocatalyzed oxidations of methanol and ethanol in acid and alkaline solutions, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.478, n.1-2, p.108–117, 1999.
154. CAMARA, G.A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.578, n.2, p.315–321, 2005.

155. LOFFLER, M.S.; NATTER, H.; HEMPELMANN, R.; WIPPERMANN, K. Preparation and characterisation of Pt–Ru model electrodes for the direct methanol fuel cell, **Electrochimica Acta**, v.48, n.20-22, p.3047-3051, 2003.

156. PRABHURAM, J.; ZHAO, T.S.; WONG, C.W.; GUO J.W. Synthesis and physical/electrochemical characterization of Pt/C nanocatalyst for polymer electrolyte fuel cells, **Journal of Power Sources**, v.134, n.1, p.1-6, 2004.

157. DEIVARAJ, T.C.; CHEN, W.; LEE, J.Y. Preparation of PtNi nanoparticles for the electrocatalytic oxidation of methanol, **Journal of Materials Chemistry**, v.13, n.10, p.2555-2560, 2003.

158. PAGNAER, J.; NELIS, D.; MONDELAERS, D.; VANHOYLAND, G.; D'HAEN, J.; VAN BAELE, M.K.; VAN DEN RUL, H.; MULLENS, J.; VAN POUCKE, L.C. Synthesis of RuO₂ and SrRuO₃ powders by means of aqueous solution gel chemistry, **Journal of the European Ceramic Society**, v.24, n.6, p.919-923, 2004.

159. KRUMM, S. The Erlangen geological and mineralogical software collection, **Computers & Geosciences**, v.25, n.4, p.489-499, 1999.

160. SUFFREDINI, H.B.; **Estudo das reações de desprendimento de hidrogênio e oxigênio sobre o eletrodo de diamante dopado com boro**. São Carlos, 2002. 81p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

161. 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, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.575, n.2, p.177-182, 2005.

162. SOLYMOSI, F.; BERKÓ, A.; TARNÓCZI, T.I. Adsorption and decomposition of methanol on Rh(111) studied by electron energy loss and thermal desorption spectroscopy, **Surface Science**, v.141, n.2-3, p. 533-548, 1984.

163. WILLIAMS, C.T.; TAKOUDIS, C.G.; WEAVER, M.J. Methanol oxidation on rhodium as probed by surface-enhanced Raman and mass spectroscopies: Adsorbate stability, reactivity, and catalytic relevance, **Journal of Physical Chemistry B**, v.102, n.2, p.406-416, 1998.
164. BERGAMASKI, K.; GOMES, J.F.; GOI, B.E.; NART, F.C. Effect of alcohol concentration and electrode composition on the ethanol electrochemical oxidation, **Eclética Química**, v.28, n.2, p.87-92, 2003.
165. IWASITA, T.; PASTOR, E. A DEMS and FTir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum, **Electrochimica Acta**, v.39, n.4, p.531-537, 1994.
166. SILVA-CHONG, J.A.; MÉNDEZ, E.; ARÉVALO, C.; RODRÍGUEZ, J.L.; PASTOR, E. Reactivity of acetaldehyde at platinum and rhodium in acidic media. A DEMS study, **Electrochimica Acta**, v.47, n.9, p.1441-1449, 2002.
167. MÉNDEZ, E.; RODRÍGUEZ, J.L.; ARÉVALO, C.; PASTOR, E. Comparative study of ethanol and acetaldehyde reactivities on rhodium electrodes in acidic media, **Langmuir**, v.18, n.3, p. 763-772, 2002.
168. TRIPKOVIĆ, A.V.; POPOVIĆ, K.D.; GRGUR, B.N.; BLIZANAC, B.; ROSS, P.N.; MARKOVIĆ, N.M. Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions, **Electrochimica Acta**, v.47, n.22-23, p.3707-3714, 2002.
169. GOJKOVIĆ, S.LJ.; VIDAKOVIĆ, T.R. Methanol oxidation on an ink type electrode using Pt supported on high area carbons, **Electrochimica Acta**, v.47, n.4, p.633-642, 2001.
170. PARK, K-W.; CHOI, J-H.; LEE, S-S.; PAK, C.; CHANG, H.; SUNG, Y-E. PtRuRhNi nanoparticle electrocatalyst for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cell, **Journal of Catalysis**, v.224, n.2, p.236-242, 2004.

171. OLIVEIRA NETO, A.; FRANCO, E.G.; ARICÓ, E.; LINARDI, M.; GONZALEZ, E.R.
Electro-oxidation of methanol and ethanol on Pt–Ru/C and Pt–Ru–Mo/C
electrocatalysts prepared by Bönemann's method, **Journal of the European
Ceramic Society**, v.23, n.15, p.2987-2992, 2003.

172. SANTOS, V.P.; DEL COLLE, V.; DE LIMA, R.B.; TREMILIOSI-FILHO, G. FTIR
study of the ethanol electrooxidation on Pt(100) modified by osmium nanodeposits,
Langmuir, v.20, n.25, p.11064-11072, 2004.

173. ORDÓÑEZ, L.C.; ROQUERO, P.; SEBASTIAN, P.J.; RAMÍREZ, J. Carbon-supported
platinum-molybdenum electro-catalysts for methanol oxidation, **Catalysis Today**,
v.107–108, p.46–52, 2005.

174. GOTZ, M.; WENDT, H. Binary and ternary anode catalyst formulations including the
elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas,
Electrochimica Acta, v.43, n.24, p.3637-3644, 1998.

175. FRELINK, T.; VISSCHER, W.; VAN VEEN, J. On the role of Ru and Sn as promoters
of methanol electro-oxidation over Pt, **Surface Science**, v.335, n.20, p.353-360, 1995.

176. WATANABE, M.; MOTOO, S.J. Electrocatalysis by ad-atoms: Part III. Enhancement of
the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms, **Journal of
Electroanalytical Chemistry**, v.60, n.3, p.275-283, 1975.

177. PINHEIRO, A.L.N.; OLIVEIRA, A.; SOUZA, E.C.; PEREZ, J.; PAGANIN, V.A.;
TIACCINELLI, E.A.; GONZÁLEZ, E.R.; Electrocatalysis on Noble Metal and Nobel
Metal Alloys Dispersed on High Surface Area Carbon, **Journal of New Materials
For Electrochemical Systems**, v.6, p.1-8, 2003.

178. CASADO-RIVERA, E.; VOLPE, D.J.; ALDEN, L.; LIND, C.; DOWNIE, C.;
VÁZQUEZ-ALVAREZ, T.; ÂNGELO, A.C.D.; DISALVO, F.J.; ABRUÑA, H.D.
Journal of the American Chemical Society, v.126, n.12, p.4043-4049, 2004.

179. BOSKOVIC, I.; MENTUS, S.V.; PJESCIC, J.M. Ta₂O₅ templated growth of droplet-like platinum particles by potentiodynamic polarization of tantalum in aqueous solution of hexachloroplatinic acid, **Electrochemistry Communications**, v.7, n.8, p.797-802, 2005.

180. MUKERJEE, S.; URIAN, R.C. Bifunctionality in Pt alloy nanocluster electrocatalysts for enhanced methanol oxidation and CO tolerance in PEM fuel cells: electrochemical and in situ synchrotron spectroscopy, **Electrochimica Acta**, v.47, n.19, p.3219-3231, 2002.

181. VOLPE, D.; CASADO-RIVERA, E.; ALDEN, L.; LIND, C.; HAGERDON, K.; DOWNIE, C.; KORZENIEWSKI, C.; DiSALVO, J.; ABRUÑA, H.D. Surface Treatment Effects on the Electrocatalytic Activity and Characterization of Intermetallic Phases, **Journal of the Electrochemical Society**, v.151, n.7, p.A971-A977, 2004.

182. GOJKOVIĆ, S.L.J.; VIDAKOVIĆ, T.R.; ĐUROVIĆ, D.R. Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst, **Electrochimica Acta**, v.48, n.24, p.3607-3614, 2003.

183. CLOAQUEN, F.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum nanoparticles electrodeposited onto porous carbon substrates, **Journal of Applied Electrochemistry**, v.27, n.9, p.1052-1060, 1997.

184. <http://www.pemeas.com/celtecp.asp> e http://www.c-na.de/media/apu/Referate/B02_Kundler.pdf