**Estudo da reação de eletrooxidação de metanol sobre eletrodos
monocristalinos de platina modificados com eletrodepósitos de cobre e
estanho.**

Márcia Elizângela Paulino

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

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez

São Carlos

2006

DEDICATÓRIA

À minha Família, minha gratidão e respeito.

AGRADECIMENTOS.

AO PROF. ERNESTO RAFAEL GONZALEZ PELA OPORTUNIDADE E A PACIÊNCIA
DISPENSADA DURANTE ESTES ANOS SOB SUA ORIENTAÇÃO.

AO GRUPO DE ELETROQUÍMICA PELA ESTRUTURA E FACILIDADES
OFERECIDAS.

AOS COMPANHEIROS DE TRABALHO.

AOS COLEGAS DE GRADUAÇÃO E AS NOVAS AMIZADES.

À CAPES PELO AUXÍLIO CONCEDIDO.

RESUMO

A eletro-oxidação de metanol foi estudada em eletrodos de platina monocristalina de índices de Miller (100) e (111) modificados superficialmente com metais cobre e estanho nas condições de UPD (Underpotential Deposition) e OPD (Overpotential Deposition). Os experimentos foram conduzidos em EDRMP (Eletrodo de Disco Rotatório com Menisco Pendente) em conjunto com as técnicas eletroquímicas. Os depósitos de cobre foram realizados em condições de UPD e OPD enquanto que estanho em UPD, dada as limitações de rearranjo estrutural da superfície cristalográfica do eletrodo. As análises dos resultados indicaram que o grau de recobrimento dos metais sobre o eletrodo suporte é menor que uma monocamada, cerca de 10% desta. Tais resultados comparados com a literatura indicam a formação de aglomerados, ilhas, em estruturas bi e tridimensionais no caso do cobre sendo que com este metal foi atingido maior grau de recobrimento. Em estanho foi observado que este se não se depositou na forma de adátomos, mas como hidróxido ou sulfato. Esta forma de interação do estanho com a platina é a responsável pela diminuição do potencial de oxidação do metanol sobre o substrato. Na eletro-oxidação do metanol os melhores resultados foram obtidos na presença de estanho, no entanto ressalta-se que neste caso a influência da rotação não foi significativa e as medidas de cronoamperometria indicaram melhor atividade nesta situação com o eletrodo modificado.

ABSTRACT.

Methanol oxidation reaction was studied with copper and tin modified single-crystal electrodes. This study was carried out using UPD and OPD techniques using the EDRMP configurations the results showed that the coverage degree of copper and tin on platinum single-crystal as less than one monolayer ($\approx 10\%$ monolayer) and possible with the formation of islands in bi and tridimension. The deposition of copper was not good to the methanol oxidation reaction, possible due to a higher solvation by anions at the Cu sites, conducting to a blocking effect on the Pt neighboring atoms. The tin deposition have shown a higher activity for methanol oxidation reaction. This ascribed to the hydroxides formation at tin sites, which increase the kinetics of CO oxidation following the bifunctional mechanism.

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1: Célula eletroquímica. (a) Vista superior. (b) Vista lateral.....	11
Figura 2: Sistema para polimento do eletrodo de Pt (<i>hkl</i>). 2(a) eletrodo preso ao goniômetro. 2(b) vista inferior do goniômetro. ^(*)	14
Figura 3: Sistema de polimento mecânico para Pt (<i>hkl</i>). 3(a) Vista frontal do suporte em Teflon [®] . 3(b) Vista superior do mesmo suporte.	15
Figura 4: Aparelho usado para as medidas de raios-X. Inset [*] destaque para a vista superior do aparelho.	16
Figura 5: Espectros de difração de raios-X obtidos através do método de Laüie para os eletrodos monocristalinos de Pt. A foto 5(a) é o difratograma da Pt (100) e a foto 5(b) é o difratograma da Pt (111).....	17
Figura 6: Voltametria cíclica de Pt (100) a 0,05V/s. 6(a) em 0,1M HClO ₄ . 6(b) em 0,05M H ₂ SO ₄	19
Figura 7: Voltametria cíclica de Pt (111). 7 (a) em 0,1M HClO ₄ a 0,05V/s. 7 (b) em 0,05M H ₂ SO ₄ a 0,05 V/s.	20
Figura 8: Voltametria cíclica de Pt (100) em 0,1M HClO ₄ + 0,1M CH ₃ OH a 50mV/s.....	23
Figura 9: Voltametria cíclica de Pt (100) em 0,05M H ₂ SO ₄ + 0,1M CH ₃ OH a 50mV/s.	23
Figura 10: Comparação entre os perfis voltamétricos de Pt (100) em 0,1M HClO ₄ + 0,1M CH ₃ OH e em 0,05M H ₂ SO ₄ + 0,1M CH ₃ OH a 50 mV/s.....	24
Figura 11: Voltametria cíclica de Pt (111) em 0,1M HClO ₄ + 0,1M CH ₃ OH a 50 mV/s.	25
Figura 12: Voltametria cíclica de Pt (111) em 0,05M H ₂ SO ₄ + 0,1M CH ₃ OH a 50 mV/s.	25
Figura 13: Comparação entre os perfis voltamétricos de Pt (111) em 0,1M HClO ₄ + 0,1M CH ₃ OH e em 0,05M H ₂ SO ₄ + 0,1M CH ₃ OH a 50 mV/s.....	26
Figura 14: (a). Voltametria cíclica para Pt (100) em 0,1M HClO ₄ a 50 mV/s em velocidades de rotação: 0 e 800 rpm. (b). Curvas correspondentes na presença de metanol.....	28
Figura 15: (a). Voltametria cíclica para Pt (111) em 0,1M HClO ₄ a 50 mV/s em velocidades de rotação: 0 e 800 rpm. (b). As curvas correspondentes para o metanol.....	29
Figura 16: (a). Voltametria cíclica para Pt (100) em 0,05M H ₂ SO ₄ a 50 mV/s em velocidades de rotação: 0 e 800 rpm. (b). Curvas correspondentes na presença de metanol.....	31
Figura 17: (a). Voltametria cíclica para Pt (111) em 0,05M H ₂ SO ₄ a 50 mV/s em velocidades de rotação: 0 e 800 rpm. (b). Curvas correspondentes na presença de metanol.....	32

Figura 18: (a) Voltametria cíclica de Pt (111) em 0,1M HClO₄ + 1.10⁻² M Cu⁺²; a 50 mV/s. (b) Voltametria cíclica de Pt (100) em 0,1M HClO₄ + 1.10⁻² M Cu⁺²; a 50 mV/s. Insert: Markovic *et al.*[4] (a) Voltametria cíclica para UPD Cu em 0,1M HClO₄ sobre eletrodo RRDE Pt (111) a 50 mV/s. (b) Voltametria cíclica em 0,1M HClO₄ + 10⁻²M Cl⁻ sobre eletrodo RRDE Pt (111); a 50 mV/s. Eletrodo de referência: NCE. 34

Figura 19: (a) Voltametria cíclica de Pt (100) em 0,1M HClO₄, a 50mV/s. (...) Pt (100); (—) Pt (100) em 0,1M HClO₄ + 50mM Cu(ClO₄)₂. 14 (b) curvas de Pt (100) em 0,1M HClO₄ + 0,1M CH₃OH; 19 (b) curvas de Pt (100) em 0,1M HClO₄ + 0,05M Cu⁺² + 0,1 M CH₃OH.... 37

Figura 20: (a) Voltametria cíclica de Pt (111) em 0,1M HClO₄, a 50mV/s. (...) Pt (111); (—) Pt (111) em 0,1M HClO₄ + 50mM Cu(ClO₄)₂. 15 (b) curvas de Pt (111) em 0,1M HClO₄ + 0,1M CH₃OH; 20 (b) curvas de Pt (111) em 0,1M HClO₄ + 0,05M Cu⁺² + 0,1 M CH₃OH.... 38

Figura 21: (a) Voltametria cíclica de Pt (100) em 0,05M H₂SO₄, a 50mV/s. (...) Pt (100); (—) Pt (100) em 0,05M H₂SO₄ + 50mM Cu(SO₄)₂. 16 (b) curvas de Pt (100) em 0,05M H₂SO₄ + 0,1M CH₃OH; 21 (b) curvas de Pt (100) em 0,05M H₂SO₄ + 0,05M Cu⁺² + 0,1 M CH₃OH.. 40

Figura 22: (a) Voltametria cíclica de Pt (111) em 5.10⁻²M H₂SO₄, a 50mV/s. (...) Pt (111); (—) Pt (111) em 5.10⁻²M H₂SO₄ + 5.10⁻² M Cu(SO₄)₂. 17 (b) curvas de Pt (111) em 5.10⁻²M H₂SO₄ + 1.10⁻¹ M CH₃OH. 22 (b) curvas de Pt (111) em 5.10⁻²M H₂SO₄ + 5.10⁻² M Cu⁺² + 1.10⁻¹M CH₃OH..... 41

Figura 23: (a) Voltametria cíclica de Pt (100) em 0,05M H₂SO₄, a 50mV/s. (...) Pt (100); (—) Pt (100) em 0,05M H₂SO₄ + 5.10⁻⁵ M Sn(SO₄)₂. 16 (b) curvas de Pt (100) em 0,05M H₂SO₄ + 0,1M CH₃OH; 23 (b) curvas de Pt (100) em 0,05 M H₂SO₄ + 5.10⁻⁵ M Sn⁺² + 0,1 M CH₃OH. 44

Figura 24: (a) Voltametria cíclica de Pt (111) em 5.10⁻² M H₂SO₄, a 50mV/s. (...) Pt (111); (—) Pt (111) em 5.10⁻² M H₂SO₄ + 5.10⁻⁵ M Sn(SO₄)₂. 17 (b) curvas de Pt (111) em 5.10⁻² M H₂SO₄ + 0,1M CH₃OH. 24 (b) curvas de Pt (111) em 0,05 M H₂SO₄ + 5.10⁻⁵ M Sn⁺² + 0,1 M CH₃OH. 45

Figura 25: Principais vias de eletro-oxidação de metanol sobre platina. 50

Figura 26: Curvas de densidade de corrente de oxidação de metanol em função do tempo para depósitos de cobre e estanho sobre Pt (100) e Pt (111). t = 1250s em 0,6 V. (—) 5.10⁻² M H₂SO₄. (—) 5.10⁻²M Cu⁺² + 5.10⁻²M H₂SO₄. (—) 5.10⁻⁵M Sn⁺² + 5.10⁻² M H₂SO₄..... 53

LISTA DE TABELAS.

Tabela 1 – Tipos de Células de Combustível especificando o eletrólito e a temperatura de operação.....2

Tabela 2: Densidades de carga para os eletrodos de Pt (100) e Pt (111) comparados com os valores correspondentes da literatura.21

Tabela 3: Relação entre os sítios livres de platina e os sítios ocupados pelo metal na superfície da platina [9,].47

SUMÁRIO.

RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	1
LISTA DE FIGURAS.....	1
LISTA DE TABELAS.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS.	1
1.2. A ELETROOXIDAÇÃO DE METANOL – FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES.....	3
1.2.1. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE METANOL.....	4
1.2.2. CARACTERÍSTICAS RELEVANTES SOBRE O TRABALHO.	5
1.3. OBJETIVO.	9
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	10
2.1. MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS.....	10
2.1.1. CÉLULA ELETROQUÍMICA.	10
2.1.2. EQUIPAMENTOS.	12
2.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	12
2.2.1. LIMPEZA DOS MATERIAIS.....	12
2.2.2. PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO.....	13
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.	18
3.1. ANÁLISE POR VOLTAMETRIA CÍCLICA.	18
3.2. ANÁLISE DA ELETROOXIDAÇÃO DE METANOL SOBRE Pt (100) E Pt (111).....	22
3.2.1. ESTUDOS DE METANOL EM Pt (100).....	22
3.2.2. ESTUDO DE METANOL EM Pt (111).	24
3.3. EFEITO DA VELOCIDADE DE ROTAÇÃO SOBRE A REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DO METANOL EM Pt (100) E Pt (111).....	27
3.3.1. ANÁLISE EM HClO ₄	28
3.3.2. ANÁLISE EM H ₂ SO ₄	30
3.4. ESTUDOS DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE METANOL EM UPD E OPD DE METAIS.....	33
3.4.1. ANÁLISES EM COBRE.....	33
3.4.2. ANÁLISES EM ESTANHO.....	43
3.4.3. A REAÇÃO DE METANOL NA PRESENÇA DE COBRE E ESTANHO.	49
3.5. ANÁLISE DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO ELETRODO	51
4. CONCLUSÃO.....	55
5. ANEXOS.....	57
6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	59

1. INTRODUÇÃO.

1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS.

A necessidade em se possuir fontes alternativas de energia tem sido tema de pesquisa global, como consequência da crise energética que começou em fins da década de 60 e início de 70. Este motivo, somado à problemática da toxicidade dos produtos resultantes da queima dos combustíveis fósseis despertou o interesse por fontes geradoras de energia ambientalmente compatíveis. A partir de 1972 fervilharam as publicações que discorriam sobre a possibilidade de se substituir em longo prazo, os combustíveis fósseis por fontes renováveis de energia. E neste contexto, o hidrogênio se mostrou como um combustível com muitas vantagens: combustível limpo não gerador de gases tóxicos que poderia ser obtido de uma fonte praticamente inesgotável, a água.

Este período de crise energética também foi marcado por grandes conquistas no campo científico-tecnológico, como exemplo podem-se citar as viagens espaciais, sendo estas propulsoras na pesquisa de células de combustível. Assim, com a demanda energética crescente e o avanço tecnológico, a aplicação para o combustível hidrogênio, tornou-se realidade, sendo a célula de combustível de hidrogênio, o ápice deste empreendimento.^[a, b]

Porém, com o avanço científico, células de combustível de diferentes tipos e para diferentes aplicações foram desenvolvidas, sendo classificadas quanto ao tipo de eletrólito utilizado. Na **Tabela 1** [1] tem-se exemplos de alguns tipos de células de combustível. Vale

^a Bockris, J. O. M. and Appleby, A.J. *Environment This Month*, 1, 29, 1972.

^b Gregory, D.P. **A Hydrogen Energy System**, American Gas Association, L21173, Agosto 1973.

ressaltar que cada tipo de célula tem sua aplicação específica a qual varia conforme as características de uso.

Dentre os tipos de células de combustível citadas, há uma que é de importância para os estudos realizados neste trabalho: a célula de membrana de troca protônica, chamada de PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Um caso particular são as células que operam tendo o metanol como seu combustível de maneira que junto àquelas que operam utilizando o combustível hidrogênio soma-se como mais uma fonte alternativa.

Apesar de esta última apresentar melhor resposta em densidade de energia, tem como inconveniente o armazenamento, o manuseio e a necessidade de reabastecimento rápido, diferente daquelas que operam usando metanol, combustível que tem custo mais baixo e pode ser produzido em maior escala. Somado a isto apresenta alta solubilidade, fácil manuseio, armazenagem e considerável densidade de energia (6kWh/kg) comparável com a da gasolina (10 – 11kWh/kg). [2] No entanto deve-se considerar que o metanol em relação ao hidrogênio apresenta considerável poder de toxicidade.

Estudos mecanísticos de eletro-oxidação de metanol conduzidos em eletrodos de platina mostraram que durante o processo reacional há a formação de diferentes espécies oxigenadas, as quais se ligam fortemente à platina reduzindo assim seu potencial em oxidar esse álcool.

TIPO	ELETRÓLITO	TEMPERATURA DE OPERAÇÃO (°C)
ALCALINA	HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO	50 – 90
MEMBRANA DE TROCA PROTÔNICA	MEMBRANA POLIMÉRICA	50 – 125
ÁCIDO FOSFÓRICO	ÁCIDO ORTOFOSFÓRICO	190 – 210
CARBONATO FUNDIDO	MISTURA DE $\text{LiCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$	600 – 650
ÓXIDO SÓLIDO	ZIRCÔNIA	900 – 1000

Tabela 1 – Tipos de Células de Combustível especificando o eletrólito e a temperatura de operação.

Desta forma é interessante desenvolver novos materiais que possam atuar como “intermediários” dessa ligação, liberando os sítios ocupados pelos produtos de eletro-oxidação do metanol e deixá-los ativos para que a reação possa ser processada com maior eficiência.

Este trabalho foi conduzido em eletrodos de platina monocristalinos, nos quais fizeram-se depósitos de outros metais: cobre e estanho, de forma a analisar a influência destes na reação de eletro-oxidação do metanol.

1.2. A ELETROOXIDAÇÃO DE METANOL – FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES.

Estudos da eletro-oxidação de metanol tem sido de interesse científico desde a década de 60. Trabalhos nesta direção surgiram com a intenção de alimentar sistemas novos para geração de energia na tentativa de aliviar o sistema totalmente dependente dos combustíveis fósseis. Esses sistemas novos para geração de energia são as células de combustível, mostradas na **Tabela 1**, que tinham uso muito específico, custos elevados e tempo de operação não muito longo.

O uso de células de combustível é já uma realidade, contudo neste momento é interessante aprimorar bem como modernizar esses sistemas eletroquímicos geradores de energia, aumentando o seu tempo de vida útil potencializando assim sua aplicação comercial.

Dos tipos de células citadas na **Tabela 1**, há ainda um tipo particular de célula de combustível que opera usando o metanol. Essas células de combustível são chamadas de DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), tendo aplicação em diversos sistemas eletroeletrônicos: celulares, laptops, impressoras.

1.2.1. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE METANOL.

Estas são conhecidas como DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), seu desempenho ótimo está na faixa de 0,5 - 0,6V de potencial a 25C°. Nestas células ocorrem idealmente as seguintes reações eletroquímicas globais:

O interesse no metanol para usá-lo na forma de combustível em sistemas elétricos, deve-se por apresentar considerável densidade de energia da ordem de 6kWh.kg⁻¹, enquanto que os veículos que operam com motores à explosão, a gasolina que é o principal combustível, têm densidade de energia da ordem de 12,7 kWh.kg⁻¹.

Apesar de a densidade de energia ser praticamente a metade, o metanol tem um fator positivo, é ecologicamente correto, o oposto dos combustíveis fósseis. Porém a célula de combustível de metanol direto na sua totalidade apresenta densidade de corrente muito baixa: 0,1 – 1,0 mA/cm² [3].

Nas células a combustível as reações têm como catalisador a platina, que entre os diversos metais apresenta capacidade considerável em quebrar as ligações do tipo carbono-hidrogênio e promover a oxidação deste a dióxido de carbono e água. No entanto esta reação não se processa em direção unilateral, mas apresenta outras vias que geram produtos orgânicos secundários. Esses produtos, ácido fórmico e formaldeído, têm a capacidade de se adsorver sobre a platina como também permanecer em solução. No primeiro caso, podem ser oxidados a monóxido de carbono e prosseguir para a formação de dióxido de carbono.

No entanto a platina não tem capacidade suficiente para oxidar o monóxido de carbono que está adsorvido (CO_{ads}) em sua superfície nos potenciais de operação da célula e

desta forma acaba perdendo sua atividade promotora reacional. Assim, é interessante analisar mudanças da estrutura eletrônica da platina no âmbito de suas primeiras camadas superficiais com a intenção de favorecer a oxidação de CO_{ads} a CO_2 . Além disso, seria de interesse prático que esta mudança na estrutura eletrônica promovesse apenas a reação em uma direção, a formação de CO_{ads} , eliminando assim produtos secundários.

Um outro fator a ser considerado é o econômico, pois se a intenção é a renovação tecnológica esta têm em sua prioridade o consumo em escala industrial, e para que esta condição seja realizada é desejável que os materiais que compõem a célula de combustível de metanol sejam economicamente viáveis e que a eficiência da célula seja a melhor possível.

1.2.2. CARACTERÍSTICAS RELEVANTES SOBRE O TRABALHO.

Modificar a superfície de um eletrodo (substrato) com o objetivo de se promover uma dada reação química é uma forma de se compreender etapas de adsorção da molécula sobre o substrato antes e após a modificação.

Quando a modificação do substrato corresponde à formação de monocamadas de espécies metálicas o mecanismo do efeito eletrocatalítico das espécies modificadoras é promovido por meio de alterações das propriedades eletrônicas dos sítios hospedeiros o qual atua diretamente na energia de ativação da reação.

Estas modificações foram em muito estudadas em décadas passadas, pois, a presença de adátomos (íon do metal que se deposita na superfície do substrato) na superfície altera a seletividade do substrato para uma dada reação química. Além disso, essas modificações, que eram realizadas por UPD e OPD permitiam que a superfície de metais de transição fosse modificada por adátomos de metais de menor nobriedade, sendo este um fator importante pra economia, ou seja, obtenção de diferentes materiais com custo inferior [4].

A UPD (Underpotential Deposition) de metais corresponde ao processo de deposição de uma monocamada de um íon de metal sobre um diferente substrato metálico a potenciais mais positivos que o potencial de equilíbrio de Nernst. Este processo corresponde à primeira etapa de deposição do metal bulk, sobre a superfície do substrato. Termodinamicamente, este efeito ocorre porque o potencial químico na monocamada de adátomos formada (μ_{ML}) é mais negativo que o potencial químico do metal “bulk” (μ_M^0).

$$\mu_M^0 > \mu_{ML} = \mu_{ML}^0 + RT \ln a_\theta \quad \text{Equação (1)}$$

onde, a_θ corresponde à atividade da camada de cobertura θ do metal correspondente.

Sendo a UPD a etapa principal para a eletrocristalização do metal no substrato, é a responsável por processos eletroquímicos que tem grande influência na cinética de eletrodeposição subsequente.

A OPD (Overpotential Deposition) ocorre em potenciais mais negativos que o potencial de equilíbrio de Nernst, com depósito do metal bulk. Esta etapa é dependente da UPD, pois sua formação somente ocorre após a deposição da monocamada do metal sobre o substrato. O processo de OPD é determinado pelo potencial do eletrodo (sobrepotencial) sendo determinante quanto ao mecanismo e à cinética de crescimento do depósito que pode ser bi e tridimensional, à formação de centros ativos, às interações entre o depósito e o substrato como também à interação depósito-depósito, este se refere à formação de multicamadas. Após a formação da monocamada de adátomos sobre o substrato na UPD e esta deposição prossegue até potenciais mais negativos que o potencial de equilíbrio do metal depositado, ocorre à formação de multicamadas, OPD, de metais bulk [5,6].

Cobre e o estanho têm sido de interesse particular em estudos de UPD (Underpotencial Deposition) e OPD (Overpotencial Deposition) para compreender fenômenos de eletrocatalise.

Para estudo com moléculas orgânicas, por exemplo o metanol, a UPD de cobre não tem apresentado efeito catalítico positivo quando o objetivo é oxidar esta molécula ao seu produto mais estável. No entanto a reação reversa na presença de cobre como catalisador, tem se mostrado favorável e de grande interesse científico/ tecnológico, além das aplicações do cobre na indústria eletrônica [7,8].

Em décadas passadas, muitos trabalhos que objetivavam a compreensão desta tarefa árdua data de períodos aonde as técnicas mais sofisticadas não eram acessíveis a um grande número de cientistas. Assim, muitos resultados apresentavam-se em discordância quando se comparavam os efeitos obtidos para as mesmas análises e até mesmo as idéias apresentavam-se de forma fragmentada. Na atualidade, com o avanço tecnológico, têm surgido diversas técnicas que permitem a caracterização destas superfícies modificadas de forma a compreender os possíveis estágios da eletro-oxidação de metanol sobre a UPD de cobre.

No caso do estanho, seu efeito catalítico frente a eletro-oxidação do metanol tem sido positivo, sendo interessante comparar estes sistemas frente aos resultados obtidos na atualidade. Ressalta-se que neste trabalho efetuaram-se medidas em UPD para este caso, isto porque o potencial de redução para a formação de estanho metálico sobre o eletrodo, ocorre a potenciais mais negativos que o permitido para manter a face cristalográfica de interesse exposta sem que ocorra rearranjo superficial usando eletrodo do tipo ERH (Eletrodo Reversível de Hidrogênio).

A presença dos processos de UPD e OPD tem grande influência na eletrocatalise da oxidação de moléculas orgânicas, por exemplo, pois corresponde ao estágio inicial do processo de eletrocristalização de sistemas eletroquímicos e conseqüentemente influencia na

cinética da eletrodeposição do metal. A formação da monocamada modifica a estrutura eletrônica do substrato e conseqüentemente a sua forma de interagir com as moléculas que se adsorvem em sua superfície.

Em alguns casos o processo de UPD se limita aos primeiros ciclos, porque com a variação do potencial na varredura do ciclo voltamétrico, ocorre a redissolução do cobre, bem como a oxidação das espécies adsorvidas e assim, para se ter uma maior quantidade de moléculas interagindo com a superfície do eletrodo modificada é interessante promover a migração destas para a superfície do eletrodo. Nesta direção, o uso de eletrodo rotatório torna-se muito interessante, visto que contribui favorecendo o aumento de transporte de massa por meio do eletrólito.

Dos tipos diferenciados de eletrodo rotatório: (RDE) eletrodo de disco rotatório, (RRDE) eletrodo de disco anel rotatório, aqui se discute apenas o EDRMP (eletrodo de disco rotatório com menisco pendente). Este tipo específico de eletrodo é usado para estudos conduzidos em superfícies monocristalinas.

Eletrodos monocristalinos, dada a sua peculiaridade de rearranjo superficial, necessitam de tratamento térmico para que possa expor a superfície eletroquímica de interesse. E para que possa ser efetuado este tratamento térmico, esses eletrodos não podem estar embutidos em materiais plásticos ou outros suportes, por exemplo, aço, pois dada sua sensibilidade, e durante o tratamento térmico pode ocorrer a liberação de óxidos vindo desses suportes que se deposita na superfície do eletrodo, alterando sua estrutura.

Já no EDRMP, esta situação é contornada, visto que permite ao eletrodo ser tratado termicamente, pois este não está permanentemente fixado em um suporte, mas apenas encaixado em uma pinça em Teflon[®] a qual permite montar o eletrodo após o tratamento térmico e expor apenas a superfície cristalográfica de interesse. Isto por meio da formação de um menisco, cuja altura é controlada com um relógio comparador acoplado ao rotatório.

1.3. OBJETIVO.

Neste trabalho o objetivo foi o estudo do comportamento da eletro-oxidação do metanol frente à deposição em regime de UPD e OPD de metais: cobre e estanho em eletrodos monocristalinos de platina de baixo índice de Müller: Pt (100) e Pt (111) em conjunto com a técnica de EDRMP.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS.

Para as medidas eletroquímicas foram usadas 3 (três) células eletroquímicas, sendo que para cada célula havia o par de eletrodos: eletrodo de referência e contra eletrodo. O eletrodo de referência usado foi o ERH padrão e o contra eletrodo era uma placa de platina de 1 cm^2 presa a um fio de platina $\cong 3,5\text{ cm}$ de comprimento. Os eletrodos de trabalho, 2 (dois), eram tarugos de platina: Pt (100) e Pt (111) de medidas $\cong 4,9$ e $4,8\text{ mm}$ de diâmetro e $\cong 3$ e 4 mm de comprimento, respectivamente [9].

As soluções eletrolíticas foram preparadas com água deionizada (MilliQ) – resistividade $18.2\text{ M}\Omega\text{cm}$. Os eletrólitos suportes foram: ácido perclórico 70% Merck, ácido sulfúrico 95 – 97% Merck e metanol J.T. Baker PA-ACS. Os reagentes foram perclorato de cobre hexaidratado e sulfato de cobre pentahidratado Merck PA e sulfato de estanho II Vetec. Os gases usados nas etapas de purgar as soluções eletrolíticas, bem como no resfriamento dos eletrodos foram: N_2 4.6, Ar 4.8 sendo a etapa de ativação dos eletrodos efetuadas na presença de H_2 4.5. Os gases eram da White Martins S.A.

2.1.1. CÉLULA ELETROQUÍMICA.

A célula eletroquímica, **Figura 1**, usada para os experimentos é de um compartimento para que a montagem da mesma pudesse ser de forma fácil e rápida. Confeccionada em vidro e a tampa em Teflon[®] na qual estavam justamente dispostos os eletrodos: eletrodo de

trabalho, eletrodo de referência e contra-eletrodo e também a mangueira em Teflon[®] pela qual se purgava a solução eletrolítica. Explica-se aqui que na célula, o contra-eletrodo estava separado em um compartimento de vidro onde na parte inferior havia uma placa porosa, que permitia o contato deste com o meio eletrolítico.

Para cada etapa de experimento havia uma célula eletroquímica específica, de maneira que foram confeccionadas 3 (três) células eletroquímicas semelhantes: uma para a verificação da qualidade do eletrólito e do eletrodo de trabalho, outra para os experimentos com depósito de metais e a terceira para estudos da reação de eletro-oxidação do metanol. Todo esse cuidado era para que não ocorresse contaminação nas diferentes etapas do estudo eletroquímico.

Figura 1: Célula eletroquímica. (a) Vista superior. (b) Vista lateral.

2.1.2. EQUIPAMENTOS.

Os experimentos eletroquímicos: voltametria cíclica, deposição de metais e cronoamperometria foram realizadas com potenciostato PAR 273 A, Solartron SI 1287 e Autolab PGSTAT30. O sistema rotatório foi da Pine Instruments Company (Grove City, PA) e a altura do menisco foi controlada através de um relógio comparador da Mitutoyo do Brasil S.A. A análise por difratometria de raios-X seguiu-se aparelho da Philips PW1830 Generator, o polimento mecânico em Politriz Ecomet 3[®], Buehler[®] e o acompanhamento do polimento mecânico dos eletrodos foi em microscópio Olympus, Arotec S.A. Para limpeza do eletrodo após o polimento usou-se um banho de ultra-som Thornton Unique USC 1450.

2.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.

2.2.1. LIMPEZA DOS MATERIAIS.

Para limpeza dos utensílios de trabalho (vidrarias e partes em Teflon[®]) foi utilizada solução de permanganato de potássio em meio ácido. Os materiais descansavam por um período de 24hs nesta solução e na sequência eram lavados com água deionizada e deixados em solução de peróxido de hidrogênio por um período de 2hs e eram fervidos em água deionizada e na sequência enxaguados por diversas vezes em água deionizada.

2.2.2. PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO.

Como os eletrodos de trabalho Pt (100) e Pt (111) eram pré-orientados apenas era necessário verificar a qualidade da superfície. Esta verificação é possível ser efetuada por meio da técnica de voltametria cíclica que devido à sensibilidade permite detectar impurezas mesmo em concentrações muito baixas presentes no eletrólito. Assim, a primeira etapa do trabalho envolvia a obtenção do perfil voltamétrico do eletrodo, onde se verificava a qualidade do eletrólito e da superfície eletrodo por meio da análise do perfil característico deste no respectivo eletrólito utilizado.

Se por meio da análise do perfil voltamétrico do eletrodo este apresentasse imperfeições que não pudessem ser minimizados com o tratamento térmico, na chama de hidrogênio, este era submetido à técnica de difratometria de raios-X, método de Laüe por reflexão. Esta técnica permite verificar a orientação cristalográfica do eletrodo e fazer o alinhamento do mesmo de maneira a expor o plano cristalino de interesse com respeito à superfície a ser polida. De maneira que é de fundamental importância a precisão quanto ao alinhamento do eletrodo em relação ao feixe de raios-X a fim de se adquirir a orientação do eletrodo. Este procedimento se repetia quantas vezes necessárias até se obter o perfil voltamétrico correspondente àquela superfície cristalográfica de interesse.

O eletrodo foi preso ao goniômetro com resina epóxi e na sequência fez-se o polimento da superfície cristalográfica. Para tal finalidade, o conjunto (eletrodo + goniômetro) era posto em uma camisa de aço inoxidável como mostra a **Figura 2**, sendo, na sequência, submetido ao polimento mecânico em lixa d'água 3M[®] (nº 400 e 500), seguida em alumina (9, 6, 3, 0,3 e 0,05µm) estas em feltro Buehler[®]. A cada etapa do polimento o eletrodo era submetido ao banho de ultra-som por 15min a fim de se eliminar possíveis

resíduos de alumina. Ao fim de cada etapa a superfície polida era examinada em microscópio óptico para se verificar a qualidade do polimento.[9]

Figura 2: Sistema para polimento do eletrodo de Pt (*hkl*). 2(a) eletrodo preso ao goniômetro. 2(b) vista inferior do goniômetro.^(c*)

Este sistema de polimento foi usado apenas na etapa inicial do trabalho. Nas etapas subsequentes nas quais se efetuou a deposição de metais, na hipótese de os metais não serem de todo eliminados da superfície do eletrodo por meio de ciclos sucessivos de voltametria cíclica, este era submetido a polimento mecânico em um suporte de Teflon[®] mais simples e prático, como mostrado na **Figura 3**. Esse sistema somente era usado com aluminas de baixa granulação (0,3 e 0,05 μ m) limitando o polimento à retirada do metal depositado. Este sistema de polimento era colocado sob uma placa plana de quartzo mantendo a superfície do eletrodo paralela a essa placa e sem exercer forte pressão o polimento era efetuado, precavendo-se em não alterar a orientação cristalográfica do eletrodo.

^(c*) Agradecimentos ao Prof. Ms. Vinicius Del Colle da Fundação Universidade Estadual de Alagoas pela imagem concedida.

Figura 3: Sistema de polimento mecânico para Pt (*hkl*). 3(a) Vista frontal do suporte em Teflon®. 3(b) Vista superior do mesmo suporte.

Sistema de Difractometria de Raios-X – Método de Laüé.

A determinação da orientação cristalográfica dos eletrodos foi feita através da técnica de raios-X usando o método de Laüé. Este método permite obter informações relativas à disposição dos átomos na rede cristalina e também caracterizar o grupo espacial.

Para obtenção da fotografia, o eletrodo foi fixado em um suporte e irradiado com luz branca que após incidir sobre o eletrodo refletia opostamente a esse na direção do filme fotográfico disposto paralelamente. A análise dos dados permite determinar a posição dos spots (sinais que indicam as posições dos átomos na rede cristalina), que apresentam intensidade do comprimento de onda de raios-X característica a cada plano cristalográfico. Na **Figura 4** tem-se o sistema de raios-X usado para obtenção das fotografias com destaque para a vista superior do aparelho.

Figura 4: Aparelho usado para as medidas de raios-X. Inset* destaque para a vista superior do aparelho.

Na prática, os parâmetros obtidos com o método de Laüé são muito sensíveis e precisos com respeito à orientação cristalográfica, sendo que uma pequena alteração quanto à posição de incidência do feixe em relação ao centro do eletrodo resulta em distorção de posição e intensidade dos spots na fotografia [10].

As análises de raios-X obtidas para os eletrodos Pt (100) e Pt (111) estão mostradas na Figura 5. Nestas fotos evidenciam-se os ângulos (se posicionados sob um transferidor) formados pelos pontos nitidamente mostrados.

Na foto 5(a) os vetores de Laüé (hkl) estão equidistantes a um ângulo de 45° enquanto que na foto 5(b) o ângulo formado é de 60° . As fotos mostram que os eletrodos apresentam as orientações cristalográficas correspondentes à Pt (100) e Pt (111) respectivamente.

5 (a)

5 (b)

Figura 5: Espectros de difração de raios-X obtidos através do método de Laüé para os eletrodos monocristalinos de Pt. A foto 5(a) é o difratograma da Pt (100) e a foto 5(b) é o difratograma da Pt (111).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

3.1. VOLTAMETRIA CÍCLICA.

Estudos usando a técnica de voltametria cíclica permitem a obter informações sobre a qualidade do eletrólito e do eletrodo, bem como identificar a região de adsorção e dessorção de hidrogênio, área ativa do eletrodo, os picos de oxidação e redução da platina e no caso de se efetuar a deposição de metais sobre o eletrodo, é possível determinar o grau de recobrimento (θ) e os picos correspondentes a esse metal depositado.

Os perfis característicos de Pt (100) e Pt (111) em meio ácido estão mostrados a seguir, destacando-se os picos característicos de cada face cristalográfica. Os perfis foram obtidos com o eletrodo estacionário. Ressalta-se ainda que as concentrações dos eletrólitos usadas foram escolhidas criteriosamente: 0,1M HClO_4 . Nestas condições a adsorção específica do ânion é menor e é função do pH do eletrólito e 0,05M H_2SO_4 para o qual a adsorção do ânion aumenta com a concentração. Assim, buscou-se por baixas concentrações deste eletrólito para que o efeito de inibição do ânion no processo reacional do álcool sobre a platina fosse minimizado. Os perfis voltamétricos foram normalizados considerando a área de dessorção de hidrogênio.

Na **Figura 6**, o perfil voltamétrico evidencia a região do hidrogênio na faixa de potenciais de 0,05 a 0,45V *versus* ERH mostrando os picos correspondentes ao processo de dessorção de hidrogênio na superfície da platina durante a varredura anódica, indicado pelos pontos A e B na Figura 6 (a) e por G e H em 6(b) e diametralmente oposto, durante a varredura catódica tem-se os picos de adsorção de hidrogênio atômico formado a partir da

redução de H^+ estes indicados pelos pontos F e E, L e K respectivamente. Estes picos estão separados porque apresentam diferentes energias de adsorção/dessorção de hidrogênio.

Figura 6: Voltametria cíclica de Pt (100) a 0,05V/s. 6(a) em 0,1M $HClO_4$. 6(b) em 0,05M H_2SO_4 .

Já a potenciais acima de 0,45 V tem-se a região da dupla camada, onde não ocorrem processos faradaicos de transferência de carga, sendo apenas processos de carga e descarga de espécies carregadas eletricamente devido à variação do potencial.

Nestes voltamogramas observam-se outros picos indicados por C, D, I e J. Tais picos são anômalos indicando a possível presença de impurezas no eletrólito, contudo os perfis voltamétricos são característicos para as faces cristalográficas e de forma geral concordam com os perfis mostrados na literatura [11,9,14].

Na **Figura 7**, está mostrado o perfil voltamétrico obtido para Pt (111) em ácido perclórico e sulfúrico.

Figura 7: Voltametria cíclica de Pt (111). 7 (a) em 0,1M HClO_4 a 0,05V/s. 7 (b) em 0,05M H_2SO_4 a 0,05 V/s.

Em ácido perclórico, a região de hidrogênio, está delimitada entre os potenciais 0,05 a 0,4V, altamente simétrica evidenciando a reversibilidade do processo de adsorção-dessorção de hidrogênio. De maneira similar à Pt (100) a região de dupla camada compreende os potenciais de 0,4 a 0,65V não apresentando processos faradaicos. No entanto nos potenciais entre 0,65 a 0,9V observam-se os picos M e N durante a varredura anódica e catódica respectivamente. Estes picos denominados *butterfly* se referem à adsorção de espécies OH, originárias da adsorção de água sobre a platina. Al Jaaf-Golze *et al.* [12] mostraram que a intensidade desses picos é dependente apenas do pH do eletrólito e não da concentração de íons ClO_4^- presentes em solução. Em confirmação, estudos envolvendo a adsorção de água sobre Pt (111) através da técnica de FTIRS [13], mostraram que em potenciais superiores a 0,5V há uma diminuição da frequência vibracional de deformação angular da água indicando um aumento na interação da água com a platina, sendo esta responsável pela dissociação da molécula de água, formando assim espécies OH adsorvidas. O pico representado em O, é indicativo de impurezas presentes no eletrólito suporte.

Para Pt (111) em eletrólito de ácido sulfúrico, a região de adsorção-dessorção de hidrogênio compreende os potenciais entre 0,05 a 0,35V, onde se observa certa simetria nesta região. A região compreendida entre 0,35 a 0,6V mostra a presença de dois picos P e R. Nesta faixa de potencial observa-se que à medida que ocorre a dessorção de hidrogênio simultaneamente ocorre à adsorção de íons sulfato sobre a platina, dando origem aos picos P e R, sendo que a intensidade varia com a concentração de íons sulfato presentes em solução. Em potenciais acima de 0,6V tem -se a região de dupla camada elétrica, a qual apresenta um pico anômalo P sendo característico em Pt (111) em concentração acima de 10^{-5} M.

Na região de hidrogênio os processos são reversíveis e a densidade de carga envolvida nos processos de oxidação-redução são idênticas. Em meio ácido, a etapa de adsorção de hidrogênio é representada por:

Os perfis voltamétricos obtidos para os eletrodos de Pt (100) e Pt (111) correspondem àqueles mostrados na literatura, salvo algumas variações as quais podem estar relacionadas à forma de tratamento do eletrodo [12,14,15].

A densidade de carga referente à região de dessorção de hidrogênio foi calculada resultando nos valores apresentados na **Tabela 2**.

Eletrodo	Eletrólito	Densidades de Carga ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)		
		Valores	Ref. [9]	% Erro
Pt (100)	HClO ₄	203	205	1,0
Pt (100)	H ₂ SO ₄	208	195	6,3
Pt (111)	HClO ₄	260	247	4,9
Pt (111)	H ₂ SO ₄	246	250	1,6

Tabela 2: Densidades de carga para os eletrodos de Pt (100) e Pt (111) comparados com os valores correspondentes da literatura.

A discrepância entre os valores obtidos e aqueles apresentados a partir da referência, podem estar relacionados com a altura do menisco, como também com o tratamento térmico e

a preparação da superfície do eletrodo. A referência [9] é considerada padrão neste trabalho, porque os eletrodos Pt (100) e Pt (111) usados aqui são os mesmos da referência indicada.

3.2. ANÁLISE DA ELETROOXIDAÇÃO DE METANOL SOBRE Pt (100) E Pt (111).

A reação eletro-oxidação de metanol foi conduzida em dois diferentes eletrodos de platina monocristalina e em diferentes eletrólitos suportes. Estes estudos foram realizados em temperatura ambiente, da ordem de $27^{\circ}\text{C} \pm 5$.

3.2.1. ESTUDOS DA OXIDAÇÃO DE METANOL EM Pt (100).

O perfil da reação de eletro-oxidação de metanol em ácido perclórico, está mostrado na **Figura 8**. Nesta condição não é observada adsorção específica de íons perclorato sobre a platina. No processo pós dessorção de hidrogênio, os sítios da platina ficam livres para que ocorra a adsorção do metanol.

Nas mesmas condições, mas em eletrólito de ácido sulfúrico, um perfil semelhante foi observado sobre o mesmo eletrodo como está indicado na **Figura 9** que mostra que o processo de oxidação do álcool ocorreu na mesma região de potenciais em ambos eletrólitos.

Outra observação a se fazer é a comparação das densidades de correntes obtidas, onde em ácido perclórico os valores foram maiores que os observados em ácido sulfúrico, ver **Figura 10**, fato este também comentado nas referências [16,17]. O que se sugere para explicar este comportamento que, sendo a adsorção específica do ânion sulfato nesta face cristalográfica ausente, pode haver a adsorção física do sulfato sem transferência de carga.

Por ser uma base mole, o ânion sulfato têm maior afinidade pelo metal e somado à sua geometria tetraédrica, a qual ocupa um volume maior em relação ao metanol, acaba por ocupar os sítios de platina e deixa uma área menor para a adsorção do metanol. Além disso, devido à formação de $\text{CO}_{(\text{ads})}$ em baixos potenciais durante a oxidação de metanol este acaba bloqueando os sítios disponíveis. Na Pt (100) os sítios estão dispostos de forma a apresentar vacâncias entre si, apresentando uma menor quantidade de sítios livres por área e assim ocorrendo a adsorção do metanol somada à do $\text{CO}_{(\text{ads})}$ haverá uma menor quantidade de sítios para a oxidação do metanol e conseqüentemente menor densidade de corrente será observada.

Figura 8: Voltametria cíclica de Pt (100) em 0,1M HClO_4 + 0,1M CH_3OH a 50mV/s.

Figura 9: Voltametria cíclica de Pt (100) em 0,05M H_2SO_4 + 0,1M CH_3OH a 50mV/s.

A corrente de oxidação de metanol está numa faixa de potenciais próximos de 0,6 a 0,8V e nestes potenciais a presença de metanol não adsorvido é mínima, pois a etapa de adsorção ocorreu a potenciais mais baixos. Acima de 0,8V próximo a região de formação de óxidos a densidade de corrente começa a decrescer. Alguns autores [17] afirmam que esta diminuição da corrente após 0,8V se deve à adsorção de ânion (OH^-) sobre a platina.

Figura 10: Comparação entre os perfis voltamétricos de Pt (100) em 0,1M HClO_4 + 0,1M CH_3OH e em 0,05M H_2SO_4 + 0,1M CH_3OH a 50 mV/s.

3.2.2. ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE METANOL EM Pt (111).

Em Pt (111) o perfil voltamétrico para o processo de eletro-oxidação de metanol em ácido perclórico está mostrado na **Figura 11**. De maneira geral, o comportamento tem sido similar ao obtido em Pt (100) no mesmo eletrólito, não apresentando alterações no perfil voltamétrico.

Já em ácido sulfúrico, o comportamento é oposto, sendo observado o efeito de adsorção do ânion sulfato que nesta face cristalográfica ocorre na faixa de potenciais de 0,4V a 0,6V dificultando assim a adsorção do metanol, como mostrado na **Figura 12**.

Figura 11: Voltametria cíclica de Pt (111) em 0,1M HClO_4 + 0,1M CH_3OH a 50 mV/s.

Figura 12: Voltametria cíclica de Pt (111) em 0,05M H_2SO_4 + 0,1M CH_3OH a 50 mV/s.

Ainda soma-se a este efeito uma menor densidade de corrente e o processo de reativação do eletrodo, diferente dos outros casos analisados mostra maior densidade de corrente.

A análise comparativa para estes perfis mostra uma inibição do processo oxidativo do álcool na presença de ácido sulfúrico, mesmo estando em baixa concentração (0,05 M). A comparação é feita na **Figura 13**. No primeiro estágio de adsorção de sulfato há sítios livres

na platina, onde se inicia a eletro-oxidação do metanol, no entanto este processo não continua devido à ocorrência do segundo estágio de adsorção do ânion em potenciais próximos a 0,6V, onde há forte inibição da reação.

Acima de 0,6V a reação recomeça, onde é favorecida a adsorção do metanol a qual prossegue até atingir o máximo, próximo a 0,8V, onde nesta região devido à formação de óxido, a adsorção de espécies OH^- é preferencial e se observa uma queda brusca na densidade de corrente.

Figura 13: Comparação entre os perfis voltamétricos de Pt (111) em 0,1M HClO_4 + 0,1M CH_3OH e em 0,05M H_2SO_4 + 0,1M CH_3OH a 50 mV/s.

Nas Figuras 10 e 14, estão indicados dois picos (I) e (II), sendo a ocorrência do primeiro durante a varredura anódica e, a do segundo na catódica. Sobkowski *et al.* [18] consideram que o pico (I) resulta de dois processos competitivos: se o potencial de início da oxidação das espécies é mais anódico, uma maior densidade de corrente para a completa oxidação destas espécies será observada e simultaneamente a este processo há um recobrimento da superfície do eletrodo por óxidos (PtO) a potenciais mais baixos. A formação destes óxidos sobre o eletrodo torna-o inativo para oxidar o adsorbato sendo necessário potenciais mais anódicos para a completa oxidação do metanol sobre o eletrodo de platina.

O pico (II) aparece na varredura catódica, ocorrendo o seu máximo a potenciais mais anódicos se comparados ao pico (I) correspondendo ao processo de redução do óxido formado sobre a superfície da platina durante a varredura anódica. Esta análise contribui para explicar as elevadas densidades de correntes em meio de ácido perclórico comparadas às aquelas em ácido sulfúrico para a oxidação de metanol, somando o efeito inibidor da adsorção de ânion discutido anteriormente. A presença de espécies OH, as quais se adsorvem sobre a platina em potenciais acima de 0,8V são originadas devido à dissociação da água nestes potenciais, a formação destas espécies foram detectadas em estudos de FTIR [16].

3.3. EFEITO DA VELOCIDADE DE ROTAÇÃO SOBRE A REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DO METANOL EM Pt (100) E Pt (111).

Os perfis voltamétricos de cada eletrodo nos diferentes eletrólitos foram discutidos nas seções [3.1,3.2] onde se enfatizaram os principais processos de adsorção/dessorção das espécies eletroativas. Nesta seção a ênfase é dada ao efeito da velocidade de rotação do eletrodo nos diferentes meios eletrolíticos em ambos eletrodos, sobre o perfil de oxidação do metanol. Estudos envolvendo eletrodos rotatórios de Pt (*hkl*) tem sido relatados nos processos de redução de oxigênio devido à limitação por difusão [14]. Porém, no caso da reação de eletro-oxidação de metanol esta é limitada por ativação e, no entanto, o uso do eletrodo rotatório contribui para o aumento do transporte de massa, de forma a, teoricamente, favorecer as espécies chegarem à superfície do eletrodo para serem na sequência oxidadas.

3.3.1. ANÁLISE EM HClO_4 .

Pt (100)

Na Figura 14, mostra-se o perfil voltamétrico para o eletrodo estacionário (0 rpm) e rotando a 800 rpm. No estado estacionário observa-se que a superfície do eletrodo está com orientação considerável, ou seja, bem ordenada, indicando a simetria e os picos característicos. As curvas subsequentes mostram o efeito da rotação a 800 rpm sobre a superfície eletroativa nesta há um decréscimo de carga para ambos na região de dessorção-adsorção de hidrogênio. Tal processo é indicativo de contaminantes orgânicos, como também indicativo de traços de ânions cloretos, os quais advêm do próprio eletrólito e se adsorvem fortemente sobre a superfície do eletrodo, alterando assim o perfil voltamétrico. Os ânions cloreto competem com o metanol na adsorção sobre os sítios ativos da platina.

Figura 14: (a). Voltametria cíclica para Pt (100) em 0,1M HClO_4 a 50 mV/s em velocidades de rotação: 0 e 800 rpm. (b). Curvas correspondentes na presença de metanol.

Assim, as curvas para o processo de eletro-oxidação do metanol, são influenciadas pela rotação do eletrodo, **Figura 14 (b)**. Com o aumento da velocidade de rotação há um decréscimo considerável da densidade de corrente e este fato pode ser explicado considerando

que com o aumento do transporte de carga, mais espécies eletroativas chegam à superfície do eletrodo, porém as impurezas presentes no eletrólito contribuem adsorvendo-se e bloqueando os sítios ativos do eletrodo.

Pt (111)

No eletrodo de Pt (111) no mesmo eletrólito e nas mesmas condições de rotação do eletrodo, foi observado o mesmo comportamento que com a Pt (100) já discutido. Com o aumento da velocidade de rotação o perfil voltamétrico praticamente não se mostrou alterado, as perdas de carga na região de dessorção-adsorção de hidrogênio foram poucas e no perfil voltamétrico obtido para o metanol, as densidades de corrente foram menores com o aumento da velocidade de rotação, **Figura 15**.

Figura 15: (a). Voltametria cíclica para Pt (111) em 0,1M HClO_4 a 50 mV/s em velocidades de rotação: 0 e 800 rpm. (b). As curvas correspondentes para o metanol.

Observações semelhantes têm sido relatadas por Markóvic *et al.* [14], onde os autores sugerem que as impurezas adsorvidas na superfície do eletrodo, podem ser eliminadas submetendo-o a sucessivos ciclos em alta velocidade de rotação entre os potenciais de

adsorção-dessorção de hidrogênio. A forte adsorção de hidrogênio nesses potenciais forma um filme na superfície do eletrodo que enfraquece a adsorção das moléculas orgânicas.

3.3.2. ANÁLISE EM H₂SO₄

Pt (100)

Em ácido sulfúrico, não havendo, para o caso da Pt (100), o efeito da influência de adsorção específica de sulfatos, observa-se que o perfil voltamétrico não mostra alterações significativas com a variação da velocidade de rotação. Outro fator relevante, quando se trata de superfícies de eletrodos monocristalinos, é que o ácido sulfúrico apresenta maior grau de pureza em relação ao ácido perclórico utilizado.

O aumento discreto observado para o primeiro pico durante o processo dinâmico, é indicativo de reconstrução superficial provocado pela formação de espécies oxigenadas adsorvidas na superfície do eletrodo, ver **Figura 16 (a)**.

Analisando as curvas na presença de metanol **Figura 16 (b)**, se observa que com o aumento da rotação do eletrodo há um aumento da densidade de corrente. Neste caso considera-se que o transporte de massa favorece a promoção de espécies eletroativas à superfície do eletrodo.

Figura 16: (a). Voltametria cíclica para Pt (100) em 0,05M H_2SO_4 a 50 mV/s em velocidades de rotação: 0 e 800 rpm. (b). Curvas correspondentes na presença de metanol.

Pt (111)

As faces cristalográficas do tipo Pt (100) não apresentam alto grau de compactação e são mais suscetíveis à reconstrução superficial por adsorção de oxigênio o qual pode estar presente no eletrólito. Assim é de extrema importância o processo de resfriamento do eletrodo em atmosfera mista de Ar e H_2 , onde o hidrogênio se adsorve sobre a superfície formando uma monocamada sobre a platina.

A mesma situação pode ocorrer em Pt (111), porém em menor grau isto porque apresenta empacotamento de geometria hexagonal e têm maior número de átomos de hidrogênio por unidade de área. Nesta a reestruturação superficial por influência de oxigênio que pode estar presente no eletrólito é dificultada, isto devido a sua estrutura favorecer a adsorção de ânions sulfatos, característica não apresentada no empacotamento Pt (100), ver

Figura 17 (a).

Isto concorda com as observações de Markovic *et al.* [14], onde o perfil voltamétrico para a Pt (111) após sucessivos ciclos na região de adsorção-dessorção de hidrogênio apresenta, semelhanças entre eletrodo rotatório, e o perfil de eletrodo estacionário.

A análise de metanol na presença de ácido sulfúrico mostrou que as densidades de correntes foram menores em eletrodo estacionário e aumentou proporcionalmente com a rotação do eletrodo. A esta menor densidade de corrente obtida para o eletrodo estacionário se relaciona o efeito de adsorção específica do ânion sobre Pt (111).

Já com o efeito da rotação do eletrodo o transporte de massa das espécies do bulk sobre a superfície do eletrodo aumenta. Esperava-se que o sulfato se adsorvesse sobre a platina em maior quantidade. No entanto, devido à sua geometria tetraédrica, acaba por possuir um volume maior que o metanol e a sua difusão pelo eletrólito torna-se mais lenta, o contrário para o metanol, que sendo menor difunde-se mais rapidamente pelo eletrólito.

Assim, na presença do eletrodo rotando a adsorção de sulfato é diminuída ou inexistente, visto que os picos indicativos não apareceram e a adsorção do metanol é favorecida por se difundir mais rapidamente pelo eletrólito, ver **Figura 17 (b)**.

Figura 17: (a). Voltametria cíclica para Pt (111) em 0,05M H_2SO_4 a 50 mV/s em velocidades de rotação: 0 e 800 rpm. (b). Curvas correspondentes na presença de metanol.

3.4 ESTUDOS DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE METANOL EM Pt (100) E Pt (111) COM UPD E OPD DE METAIS.

3.4.1. ANÁLISES COM COBRE.

As análises de deposição de cobre em Pt (100) e Pt (111), foram conduzidas em perclorato de cobre II/ ácido perclórico e sulfato de cobre II/ ácido sulfúrico. Para cada cátion tem-se o ânion correspondente no eletrólito suporte. Todos os depósitos foram conduzidos em eletrodo estacionário à velocidade de 20mV/s.

O perfil voltamétrico de Pt (111) em 0,1M HClO₄ contendo 0,01M Cu⁺² está mostrado na **Figura 18 (a)**. A **Figura 18 (b)** mostra nas mesmas condições o perfil voltamétrico de Pt (100). No primeiro ciclo se observa que com o recobrimento da superfície de platina com adátomos de cobre há uma supressão da região de dessorção de hidrogênio. Ainda se verifica a presença de um intenso pico entre 0,25V e 0,37V que após o primeiro ciclo voltamétrico não se verifica mais. Sugere-se que este pico se refere à formação de Cu⁺². Além disso, como o depósito foi feito em UPD/OPD após a formação de uma monocamada, houve a formação de multicamadas, indicada pelo pico intenso observado.

No Insert observa-se a presença de um pico em potenciais entre 0,2V e 0,3V que no caso da **Figura 18 (a)** e **(b)** estão em potenciais mais positivos dado os diferentes eletrodo de referência.

Markovic *et al.* [4] em estudos sobre a influência de adsorção de ânions sobre platina afirmaram que a adsorção de cloreto sobre Pt (111) mesmo em baixa concentração, da ordem de 10⁻⁵ M, influencia drasticamente na cinética de deposição de cobre por UPD e OPD. O insert na **Figura 18**, mostra em (a) que a deposição de cobre em UPD e OPD independe da velocidade de rotação do eletrodo, sendo um processo limitado pela cinética da reação na

ausência de adsorção específica de ânions. Em (b) a deposição de cobre na presença de ânions cloreto aumenta com a variação da velocidade de rotação do eletrodo.

18 (a)

18 (b)

Figura 18: (a) Voltametria cíclica de Pt (111) em 0,1M HClO₄ + 1.10⁻² M Cu⁺²; a 50 mV/s. (b) Voltametria cíclica de Pt (100) em 0,1M HClO₄ + 1.10⁻² M Cu⁺²; a 50 mV/s. Insert: Markovic *et al.*[4] (a) Voltametria cíclica para UPD Cu em 0,1M HClO₄ sobre eletrodo RRDE Pt (111) a 50 mV/s. (b) Voltametria cíclica em 0,1M HClO₄ + 10⁻²M Cl⁻ sobre eletrodo RRDE Pt (111); a 50 mV/s. Eletrodo de referência: NCE.

Na presença de Cl^- durante o processo de UPD a deposição de Cu^{+2} tem influência apenas da difusão da espécie do bulk para o eletrodo. Quando a deposição prossegue abaixo do potencial de equilíbrio de Nernst há a formação de multicamadas etapa também é limitada pela difusão das espécies Cu^{+2} . Machado [22] afirma que no processo de OPD, ilhas de cobre na forma de multicamadas e de adátomos coexistem na superfície do eletrodo e que o rearranjo dessas multicamadas resulta na liberação de sítios de platina livres modificando as propriedades do cobre depositado.

A presença do pico intenso observado entre 0,2V e 0,4V sugere ser a destruição das multicamadas de cobre formadas durante o processo de OPD, indicando dissolução da monocamada. Em estudos envolvendo a influência de ânions sobre depósitos de cobre em platina, Markovic *et al.*[4] observaram que quando se efetua depósitos em OPD há a possibilidade de formação de Cu^{+1} espécie não estável termodinamicamente. Porém na presença de Cl^- pode ser estabilizada e atuar como intermediário para Cu^{+2} , sem que ocorra a redução de Cu^+ para cobre metálico. Há a hipótese de que a formação de Cu^+ nesta região de potenciais resulta da desproporção entre o cobre depositado e o cobre em solução (Cu^{+2}):

Assim explica-se porque no segundo ciclo de varredura não há a mais a presença do pico anômalo, pois se considera que houve a formação de CuCl_2^- :

como também há a possibilidade de ser um intermediário para Cu^{+2} e uma outra possibilidade seria que no caso de eletrodo rotando a presença de Cu^+ formado seria retirado do meio reacional. Em outro paper, Markovic *et al.* [6] em estudos de eletrodeposição de cobre em Pt (100) e Pt (111) usando a técnica de LEED (Low Energy Electron Diffraction) em conjunto com AES (Auger Electron Spectroscopy) detectaram que durante a formação de multicamadas há dois elétrons por átomos de cobre consumidos durante a deposição de cobre.

Afirmando que a seqüência de reações são possíveis abaixo do potencial de equilíbrio de Nernst, onde Cu^{+2} é reduzido a Cu^{+1} e na seqüência com redução de Cu^{+1} a Cu^0 que resulta em dois elétrons para redução de Cu^{+2} em solução. Ressalta-se que o fenômeno de formação de Cu^+ como intermediário somente é possível termodinamicamente se houver a complexação de Cu^+ na presença de Cl^- que mesmo em baixas tem a capacidade de capturar Cu^{+1} . A mesma explicação é válida para Pt (100) [4,6,24].

Pt (100) em $\text{Cu}^{+2}/\text{HClO}_4$

A modificação do perfil voltamétrico da Pt (100) decorrente do depósito de Cu^{+2} do e seu efeito na promoção da eletro-oxidação de metanol está mostrado na Figura 19 (a). Há uma mudança no perfil voltamétrico na região de adsorção-dessorção de hidrogênio onde aparece um único pico em ambas regiões. Outra mudança se verifica na região de dupla camada onde há um pico anódico nos potenciais de 0,68 a 0,87V e outro pico, catódico entre os potenciais de 0,59 a 0,78V.

19(a)

Figura 19: (a) Voltametria cíclica de Pt (100) em 0,1M HClO_4 , a 50mV/s. (...) Pt (100); (—) Pt (100) em 0,1M HClO_4 + 50mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$. 14 (b) curvas de Pt (100) em 0,1M HClO_4 + 0,1M CH_3OH ; 19 (b) curvas de Pt (100) em 0,1M HClO_4 + 0,05M Cu^{+2} + 0,1 M CH_3OH .

Na comparação das curvas **Figuras 14 (b) e 19 (b)**, foi observado que na presença de cobre UPD/ OPD na platina se dificulta à adsorção do metanol exigindo potenciais mais positivos para que ocorra a reação, sobre o eletrodo estacionário. Já para a curva com o eletrodo rotando, a reação não mostrou alteração no potencial de oxidação, porém houve um aumento significativo na densidade de corrente. Este aumento pode ser atribuído à oxidação do cobre depositado o que ocorre em potenciais acima de 0,7V.

Na Figura 19 (b) em destaque observa-se que no eletrodo estacionário há um pico entre 0,24 – 0,38V, não observado para as curvas com o eletrodo rotatório. Isto pode ser atribuído a traços de oxigênio no eletrólito suporte que são reduzidos a peróxido de hidrogênio sendo posteriormente ligados aos átomos de cobre na superfície da platina formando Cu_xO , que se acumula na superfície do eletrodo [19].

Pt (111) em $\text{Cu}^{+2}/\text{HClO}_4$

Nas mesmas condições experimentais foram efetuados experimentos para depósitos de Cu^{+2} em Pt (111). Na **Figura 20(a)**, é verificado uma mudança no perfil voltamétrico da Pt

(111) nos potenciais anódicos entre 0,64 e 0,74V, próximo à região de picos anômalos devido à presença de átomos de cobre.

Figura 20: (a) Voltametria cíclica de Pt (111) em 0,1M HClO₄, a 50mV/s. (...) Pt (111); (—) Pt (111) em 0,1M HClO₄ + 50mM Cu(ClO₄)₂. 15 (b) curvas de Pt (111) em 0,1M HClO₄ + 0,1M CH₃OH; 20 (b) curvas de Pt (111) em 0,1M HClO₄ + 0,05M Cu²⁺ + 0,1 M CH₃OH.

Também para esta situação é observada em maior intensidade a presença do pico entre 0,27 e 0,42V em eletrodo estacionário, não sendo verificado para a curva com o eletrodo rotando. Nestas curvas observa-se uma maior intensidade na corrente para o eletrodo estacionário para a eletro-oxidação de metanol, e esta se inicia a potenciais mais positivos em

relação ao perfil para o eletrodo sem depósito de cobre, acima de 0,6V, no eletrodo rotando não foi observada modificação significativa para o mesmo processo.

Na modificação de ambos eletrodos Pt (100) e Pt (111) com cobre foi observado que na presença de traços de oxigênio há um acúmulo de espécies oxigenadas na superfície do eletrodo não sendo observado com o eletrodo rotando. Além disso, em Pt (111) houve maior acúmulo dessas espécies sendo observado maior densidade de corrente com o eletrodo estacionário. Já com o eletrodo rotando as densidades de correntes são de magnitude semelhante para ambos eletrodos modificados.

Em Pt (100) modificada com cobre o potencial de oxidação do metanol atingiu valores mais positivos em relação à Pt (111) modificada. Considerando que na Pt (100) há menor quantidade de sítios disponíveis por área, a deposição de cobre pode ser de tal forma que não permite a presença de sítios vizinhos de platina (n_{Pt-Pt}) para adsorção de metanol, dificultando assim a adsorção desta molécula. Já a Pt (111) possui uma quantidade superior de sítios de platina por área, assim, havendo a possibilidade de encontrar sítios vizinhos (n_{Pt-Pt}) disponíveis para adsorção de metanol.

Pt (100) em Cu^{+2}/H_2SO_4

Em eletrólito suporte de ácido sulfúrico 0,05M há uma mudança na região de adsorção-dessorção de hidrogênio, como também a presença de um pico em potenciais próximos a 0,8V e 0,75V, varredura anódica e catódica respectivamente, ver **Figura 21 (a)**.

21 (a)

16 (b)

21 (b)

Figura 21: (a) Voltametria cíclica de Pt (100) em 0,05M H_2SO_4 , a 50mV/s. (...) Pt (100); (—) Pt (100) em 0,05M H_2SO_4 + 50mM $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$. 16 (b) curvas de Pt (100) em 0,05M H_2SO_4 + 0,1M CH_3OH ; 21 (b) curvas de Pt (100) em 0,05M H_2SO_4 + 0,05M Cu^{+2} + 0,1 M CH_3OH .

Os resultados de eletro-oxidação de metanol mostrados nas curvas das **Figura 16 (b)** e **Figura 21 (b)** são para o eletrodo sem e na presença de cobre, respectivamente. Em eletrodo estacionário a reação é deslocada a potenciais mais positivos em comparação ao eletrodo sem modificação.

Pt (111) em $\text{Cu}^{+2}/\text{H}_2\text{SO}_4$

22 (a)

Figura 22: (a) Voltametria cíclica de Pt (111) em $5.10^{-2} \text{ M H}_2\text{SO}_4$, a 50 mV/s . (...) Pt (111); (—) Pt (111) em $5.10^{-2} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 5.10^{-2} \text{ M Cu}(\text{SO}_4)_2$. 17 (b) curvas de Pt (111) em $5.10^{-2} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1.10^{-1} \text{ M CH}_3\text{OH}$. 22 (b) curvas de Pt (111) em $5.10^{-2} \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 5.10^{-2} \text{ M Cu}^{+2} + 1.10^{-1} \text{ M CH}_3\text{OH}$.

O efeito da adsorção de ânions sulfatos no eletrodo de Pt (111) é nítido, e mostrou ser independente da presença dos átomos de cobre no eletrodo. No entanto, o pico observado durante a varredura anódica com o eletrodo em rotação para a Pt (100) **Figura 22 (b)**, em potenciais entre 0,6 e 0,7V é também verificado nos mesmos potenciais para Pt (111).

Em ácido sulfúrico, devido ao efeito de adsorção específica em Pt (111), os resultados com depósito de cobre para a reação de metanol apresentaram um efeito pouco significativo para a Pt (111) e um efeito positivo em Pt (100) sendo que esta face cristalográfica apresentou menor potencial para a oxidação do álcool. Um efeito contrário tem sido verificado em ácido perclórico, onde foi observada forte inibição no eletrodo estacionário enquanto que para o eletrodo rotatório não se verificou alteração no potencial.

Em ácido sulfúrico para o caso de Pt (100) e com o eletrodo rotando se verificou que a reação de eletro-oxidação do metanol iniciou-se a potenciais menores comparados com a Pt (111), sendo tal resultado observado para as curvas com e sem depósitos de cobre. Uma possível explicação para este caso é que, nesta face cristalográfica não há adsorção preferencial pelos ânions sulfatos, e considerando a possibilidade de que o cobre se associe com os ânions, durante a rotação do eletrodo o cobre depositado é eliminado mais facilmente associando-se aos ânions sulfato liberando os sítios de platina, o que favorece a adsorção de metanol.

Porém deve-se fazer a ressalva que o efeito de inibição da UPD/OPD de cobre sobre a eletro-oxidação de metanol, não deve ser associado somente à adsorção de um ânion ao cobre, mas também ao efeito da adsorção induzida de ânions sobre a platina ver (**Anexo 1**). Os átomos de cobre mais próximos à superfície da platina possuem carga mais positiva em relação aos outros átomos que estão em um limite mais distante favorecendo a adsorção dos ânions sobre estes sítios de cobre. Assim o cobre se deposita sobre a platina e carrega ânions consigo, reduzindo a quantidade de sítios livres para a adsorção do metanol.

3.4.2. ANÁLISES COM ESTANHO - UPD.

Com o mesmo objetivo de se estudar a reação de eletro-oxidação de metanol através da UPD, nas mesmas condições foram realizados experimentos usando sulfato de estanho II sobre as faces cristalográficas Pt (100) e Pt (111).

Pt (100) em $\text{Sn}^{+2}/\text{H}_2\text{SO}_4$

O perfil voltamétrico, **Figura 23 (a)** após a deposição de estanho mostrou modificações na região de adsorção-dessorção de hidrogênio, onde os picos de dessorção de hidrogênio foram reduzidos a dois picos menores e na região de adsorção há um só pico. Outro pico aparece na região de varredura anódica, entre os potenciais de 0,69 a 0,88V e na varredura catódica há um pico largo para potenciais entre 0,8 e 0,6V.

23 (a)

Figura 23: (a) Voltametria cíclica de Pt (100) em 0,05M H_2SO_4 , a 50mV/s. (...) Pt (100); (—) Pt (100) em 0,05M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5.10^{-5}$ M $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$. 16 (b) curvas de Pt (100) em 0,05M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{M}$ CH_3OH ; 23 (b) curvas de Pt (100) em 0,05 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5.10^{-5}$ M $\text{Sn}^{+2} + 0,1$ M CH_3OH .

Os resultados para estudo da eletro-oxidação de metanol, mostram que o estanho favorece a adsorção da molécula a potenciais mais negativos se comparado com a platina sem modificação **Figura 16 (b)** e **Figura 23 (b)** e este favorecimento independe da rotação do eletrodo, iniciando-se a potenciais mais negativos.

Pt (111) em $\text{Sn}^{+2}/\text{H}_2\text{SO}_4$

Em Pt (111) as modificações se sucederam na região de adsorção específica de sulfatos de forma a não se verificar os picos característicos, e há a formação de um pico entre 0,52 e 0,64V e outro pico largo entre 0,71 e 0,89V ambos durante a varredura anódica. Na varredura catódica há a presença de um pico largo entre 0,77 e 0,43V. A região de adsorção – dessorção de hidrogênio também apresenta modificação

Figura 24 (a).

Figura 24: (a) Voltametria cíclica de Pt (111) em 5.10^{-2} M H_2SO_4 , a 50mV/s. (...) Pt (111); (—) Pt (111) em 5.10^{-2} M H_2SO_4 + 5.10^{-5} M $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$. 17 (b) curvas de Pt (111) em 5.10^{-2} M H_2SO_4 + 0,1M CH_3OH . 24 (b) curvas de Pt (111) em 0,05 M H_2SO_4 + 5.10^{-5} M Sn^{+2} + 0,1 M CH_3OH .

Em Pt (111) na presença de estanho também foi verificado que a reação de eletro-oxidação de metanol ocorre a potenciais mais negativos se comparado com platina pura. Além disso, observa-se que em eletrodo rotatório a reação se processa em potenciais mais negativos, próximos a 0,35V ver **Figura 17 (b)** e **Figura 24 (b)**.

A redução de potencial para a promoção da reação de eletro-oxidação de metanol na presença de estanho sob platina deve-se ao efeito do aumento da concentração de espécies OH adsorvidas sobre a superfície da platina e também ao fato do estanho ser mais facilmente oxidado em relação à platina atuando como um oxidante e assim, favorecendo a forte adsorção dos intermediários de metanol.

Em meio ácido, em concentrações até 0,5M H₂SO₄, o estanho está na forma de:

Em concentrações de 5M esta reação não é reversível, sendo facilmente desorvido do eletrodo rapidamente. Durante a varredura anódica ocorre a formação da espécie Sn(OH)₄ a qual pode ser reduzido a Sn⁺², podendo esta apresentar-se na forma de íon adsorvido, sulfato ou complexo de hidróxido, como também permanecer em solução na forma de Sn(OH)₄.

A atividade do estanho frente à oxidação do metanol se observa em uma pequena faixa de potenciais, sendo que em potenciais abaixo de 0,4V não se observa processo de oxidação e em potenciais acima de 0,8V observa-se que o processo é inibido.

Na Pt (111) os picos indicados nos perfis voltamétricos devido à presença do estanho indicam que em (6) tem-se o efeito de adsorção do ânion sulfato o qual foi deslocado a potenciais mais positivos devido à adsorção preferencial do estanho sobre a platina. Em (7) atribui-se ao processo redox que ocorre na superfície do eletrodo, com as espécies de estanho que se adsorvem espontaneamente sobre a platina e em (8) refere-se ao processo de desorção de Sn⁺⁴ da superfície do eletrodo somado à contribuição do efeito de adsorção do ânion sulfato na etapa de varredura anódica.

Em Pt (100) os picos (1), (2) e (5), correspondem aos similares de adsorção-desorção de hidrogênio característicos em platina pura na correspondente orientação cristalográfica e os

picos (3) e (4) são os mesmos observados em Pt (111) (7) e (8) excetuando o efeito da adsorção específica de sulfato [20,21].

A **Tabela 3**, mostra os valores de carga obtida para cada depósito. Para tal análise considerou-se a área de hidrogênio do eletrodo modificado e do mesmo sem modificação pelo depósito dos metais. O grau de recobrimento (θ), foi determinado da seguinte forma: subtraiu-se da carga correspondente à região de desorção de hidrogênio antes da modificação, a carga obtida após a modificação pelo metal. A quantidade de átomos do metal depositado sobre a platina foi determinado por meio da **Equação (5)**. Com a relação entre os átomos do metal e os sítios de platina antes da deposição tem-se o grau de recobrimento (θ) do metal sobre a platina.

$$N_m = \frac{Q_m}{n \times e} \quad \text{Equação (5)}$$

N_m = numero de átomos depositados; Q_m = carga do metal depositada; n = número de oxidação do metal; e^- = carga do elétron. Para cobre, $n = 1$ e estanho, $n = 2$ os quais correspondem ao número de átomos por sítio livre.

Face (1x1)	Metal	Carga (μC)	Nº de átomos do metal (cm^{-2})	Nº de sítios H^+ (cm^{-2})	(θ)
Pt (100)	$\text{Cu}^{+2}/\text{HClO}_4$	30	$1,9 \times 10^{14}$	$1,3 \times 10^{15}$	0,15
Pt (111)	$\text{Cu}^{+2}/\text{HClO}_4$	20	$1,3 \times 10^{14}$	$1,5 \times 10^{15}$	0,09
Pt (100)	$\text{Cu}^{+2}/\text{H}_2\text{SO}_4$	20	$1,3 \times 10^{14}$	$1,3 \times 10^{15}$	0,10
Pt (111)	$\text{Cu}^{+2}/\text{H}_2\text{SO}_4$	20	$1,3 \times 10^{14}$	$1,5 \times 10^{15}$	0,09
Pt (100)	$\text{Sn}^{+2}/\text{H}_2\text{SO}_4$	20	$6,3 \times 10^{13}$	$1,3 \times 10^{15}$	0,05
Pt (111)	$\text{Sn}^{+2}/\text{H}_2\text{SO}_4$	20	$6,3 \times 10^{13}$	$1,5 \times 10^{15}$	0,04

Tabela 3: Relação entre os sítios livres de platina e os sítios ocupados pelo metal na superfície da platina [9,22,23].

Com os valores de cargas obtidos observa-se que o grau de recobrimento (θ) do eletrodo pelos metais não indica a formação de uma monocamada completa. Ainda faz-se a ressalva para o valor de recobrimento em Pt (100)Cu⁺²/HClO₄, visto que na presença de cloreto, há uma forte competição com o cobre pelos sítios de platina nesta face cristalográfica. [6, 24] De forma que comparada com a Pt (111) na mesma situação esperava-se um menor recobrimento para a face Pt (100).

Rudnev *et al.* [19] sugerem que nesta situação, onde para $\theta < 0,7$, há a presença de adátomos (Cu_{ad}) sendo possível a coadsorção destes com os ânions (Cu_θA_{1-θ}) presentes em solução e formando estruturas bidimensionais do tipo Cu (1x1). Resultado diferente tem sido obtido por Machado [22], que afirma que para valores de θ menores que uma monocamada não é observado a formação de estruturas bidimensionais. No entanto, devem ser consideradas a forma de como o experimento foi realizado, dado as suas particularidades. Através das curvas voltamétricas para a eletro-oxidação de metanol, mostradas nas Figura 19 (b) e **Figura 20 (b)**, observa-se que houve a formação de estrutura bidimensional a qual é indicada pelo pico de formação de Cu_xO. Valores baixos para θ (próximos a 10% de uma monocamada) são suficientes para promover forte inibição na oxidação do metanol [17].

Considerando que um átomo de cobre desloca um átomo de platina, o modelo genérico provável para a deposição de uma monocamada de cobre na superfície de platina está representada na **Equação (6)**.

O estanho apresenta um comportamento diferenciado, pois este não se adsorve na forma de adátomo, mas na forma de íon hidróxido divalente ou complexo de sulfatos. Assim, para se determinar a quantidade de sítios ocupados deve-se considerar a valência do estado de

oxidação do metal [18,23]. Na **Equação (7)** tem-se o modelo para a deposição do estanho sobre a platina.

3.4.3. A REAÇÃO DE METANOL NA PRESENÇA DE COBRE E ESTANHO.

As cargas obtidas mostram que a superfície de platina apresenta uma grande quantidade de sítios não ocupados pelo metal onde há a possibilidade de se adsorver o metanol.

Adicionar metais sobre a superfície da platina tem por finalidade modificar a estrutura eletrônica, de forma que a reação se processe por vias que permitam obter uma maior eficiência na reação. Essa eficiência está dirigida a diminuir a inibição da reação causada pelos produtos secundários, ou até mesmo impedir a formação destes, porque limitam a reação na sua totalidade, e também atuam inibindo eletroquimicamente o eletrodo.

De uma forma geral, a reação de eletro-oxidação de metanol, na presença de platina se processa nas etapas descritas pelas **Equação (8) (a) – 8(f)^d** [16].

^d O termo (res) indica a adsorção de resíduos que contém hidrogênio.

IWASITA, T.; PASTOR, E. A Fourier transform infrared spectroscopy approach to double layer and electrocatalysis problems. In: WIECKOWSKI, A., Ed. **Interfacial Electrochemistry: Accomplishments and Challenges**, New York, Marcel Dekker, 1999, p. 353-372.

Em termos gerais, as equações descrevem as etapas de adsorção de metanol, o qual através da formação de monóxido de carbono se oxida a dióxido de carbono. No entanto estas etapas omitem a formação dos intermediários, aldeído e ácido fórmico, que são gerados simultaneamente. A **Figura 25**, esquematiza as vias de reação de eletro-oxidação de metanol sobre platina. Na formação de intermediários (1) e (5) estes podem se oxidar a CO_2 (2) e (6), quanto podem se readsorver sobre a platina e seguir até a oxidação de CO_2 por meio da etapa (3) e (4), ou também podem se difundir pelo eletrólito.

Figura 25: Principais vias de eletro-oxidação de metanol sobre platina.

Considerando apenas as etapas (3 e 4), o cobre não promove a reação de oxidação do CO_{ads} , pois concomitantemente a baixos potenciais tem-se a formação de óxidos de cobre os quais precisam de potenciais mais positivos que o CO_{ads} para se oxidar a Cu^{+2} . Além disso a oxidação deste ocorre na região de adsorção de água. Assim, não é possível fornecer a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação de CO_{ads} , considerando-se um processo competitivo.

Na presença de UPD Sn/Pt^e a reação de eletro-oxidação de metanol se inicia a potenciais próximos a 0,35V, sendo possível apenas que a referida reação se processe através da via (3) e (4), pois os intermediários são formados a potenciais mais positivos, ver **Equação (9)**.

^e WEI, Z.D.; ATSUSHI, M.; TADAYOSHI, O.; MASATOSHI, O. Methanol electrooxidation on UPD-Sn modified platinum electrodes. *Acta Physico-Chimica Sinica*, v.18 (12), p. 1120-1124, 2002.

A reação tem continuidade enquanto a superfície tenha sítios livres para adsorção do metanol. Isto porque, o estanho na forma de $(\text{SnOH})_2$, pode interagir com o CO_{ads} promovendo a sua oxidação a CO_2 , liberando os sítios da platina.

No entanto, somente para UPD Sn/Pt (111) foi verificada esta situação, pois em UPD Sn/Pt (100), a reação se processou a potenciais um pouco mais positivos. Pode-se considerar que devido à estrutura cristalográfica mais compacta em Pt (111) há uma maior interação do estanho com a platina, visto que este ocupa dois sítios para se adsorver. Já a Pt (100) apresenta um maior espaçamento entre os sítios (ver **Anexo 2**) tendo, portanto menos sítios livres disponíveis para a adsorção do estanho. Contudo o grau de recobrimento com estanho obtido nos respectivos eletrodos foram semelhantes.

Para a Pt (111), **Figura 24 (b)**, diferente do observado em Pt (100) **Figura 23 (b)** com o aumento da velocidade de rotação não houve um aumento na densidade de corrente. Considera-se que devido à possibilidade de o estanho se adsorver na forma de complexo de sulfatos e devido ao efeito da adsorção específica destes sobre Pt (111) há a possibilidade de se ter a contribuição de um efeito não presente na Pt (100) o qual pode ainda contribuir negativamente.

3.5. ANÁLISE DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO ELETRODO.

A atividade catalítica do eletrodo frente aos eletrodepósitos de cobre e estanho para a reação de eletro-oxidação de metanol foi obtida em potencial de 0,6V, que em uma célula a combustível indica ser o potencial de operação nas melhores condições. O tempo de exposição do eletrodo foi de 1250s.

Essas medidas foram efetuadas em ácido sulfúrico 0,05M, com Pt (100) e Pt (111) modificados com cobre e estanho.

26 (a)

Figura 26: Curvas de densidade de corrente de oxidação de metanol em função do tempo para depósitos de cobre e estanho sobre Pt (100) e Pt (111). $t = 1250s$ em $0,6 V$. (—) $5 \cdot 10^{-2} M H_2SO_4$. (—) $5 \cdot 10^{-2} M Cu^{+2} + 5 \cdot 10^{-2} M H_2SO_4$. (—) $5 \cdot 10^{-5} M Sn^{+2} + 5 \cdot 10^{-2} M H_2SO_4$.

As curvas de cronoamperometria apresentaram uma característica comum aos dois eletrodos modificados, a diminuição da corrente com o tempo foi lenta e seguiu a mesma ordem, porém com diferentes magnitudes: densidade de corrente em $Pt (100)/Cu_{ads}$ e $Pt (111)/Cu_{ads} < Pt (100)/H_2SO_4$ e $Pt (111)/H_2SO_4 < Pt (100)/Sn_{ads}$ e $Pt (111)/Sn_{ads}$.

Os depósitos feitos em Pt (100) apresentaram menor densidade de corrente comparada com Pt (111) nas mesmas condições. Sendo a quantidade de sítios de platina por área menor em Pt (100) quando se faz o depósito com cobre este ocupa os sítios de forma que dificulta a adsorção do metanol e assim menor densidade de corrente por área é obtida. Resultado inverso foi obtido com estanho, porque neste caso a presença de hidróxido ligado ao estanho contribui para a oxidação do metanol em potenciais mais baixos.

Na Pt (111) o depósito com cobre se assemelha ao eletrodo liso. Sugere-se que neste caso tem-se contribuição da maior quantidade de sítios de platina por área que facilita a adsorção de metanol. Com estanho tem-se atingido melhor densidade de corrente, pois neste caso a contribuição de sítios disponíveis é maior e o depósito de estanho altera as propriedades eletrônicas do material de forma a apresentar mais sítios vizinhos de platina para adsorção do metanol, além de contribuir doando o oxigênio necessário para a oxidação de CO_{ads} .

4. CONCLUSÕES.

As análises feitas em ácido perclórico, não obedeceram à mesma tendência que em ácido sulfúrico. Com o aumento da rotação do eletrodo esperava-se obter uma maior densidade de corrente para a eletro-oxidação do metanol. No entanto o efeito oposto pode ser em parte devido à presença de impurezas, dada a sensibilidade dos monocristais, bem como à presença de íons cloreto os quais advém do próprio eletrólito. Os cloretos apresentam forte adsorção sobre os monocristais, alterando seu perfil como também reduzindo bruscamente as densidades de correntes no caso do metanol [17].

Um bom catalisador considera deve apresentar elevada densidade de corrente a baixos sobrepotenciais. Observa-se que em potenciais menores que 0,4V a platina está recoberta com grande quantidade de hidrogênio o qual dificulta a adsorção do metanol.

Considera-se ainda o meio reacional no qual a reação é conduzida, pois pode se ter efeito negativo na adsorção química das moléculas, como observado em ácido sulfúrico, que após a dessorção de hidrogênio, o ânion (bi)sulfato se adsorve sobre a platina, Pt (111), permanecendo adsorvido até potenciais próximos a 0,6V. Já em ácido perclórico, onde o efeito de adsorção de ânion perclorato, nas concentrações usadas é quase inerente, com o aumento do potencial ocorre a dessorção de H_{ad} sendo possível à ocupação destes sítios pelo metanol.

Assim, a adição de metais sobre a platina objetiva a modificação da estrutura eletrônica buscando favorecer a adsorção do metanol em potenciais mais baixos que os obtidos em platina não modificada superficialmente. O segundo efeito seria bloquear sítios de forma tal a inibir a adsorção de intermediários. Neste trabalho, o grau de cobertura dos metais sobre a platina correspondeu a valores próximos a 10% de uma monocamada, sendo, portanto,

muito maior a quantidade de hidrogênio presente na superfície da platina. Porém, mesmo com baixo grau de cobertura, foi possível detectar o efeito negativo do depósito de cobre e o efeito positivo para o estanho em relação à promoção de eletro-oxidação do metanol.

O grau de recobrimento com estanho é menor em relação ao cobre. Contudo o estanho está na forma de íons divalentes podendo ser hidróxidos ou sulfatos. Na forma de hidróxido favorece a reação, pois libera o oxigênio necessário para o CO_{ads} , apresentando assim potencial de oxidação do metanol menor em relação à platina modificada com cobre ou pura, e conseqüentemente produzindo maiores densidades de corrente na faixa de potencial analisada.

O cobre não contribui para a oxidação de metanol porque pode se adsorver sobre a platina carregando consigo os ânions os quais acabam por bloquear os sítios de platina que somado a isto, pode não apresentar sítios vizinhos livres para a adsorção do metanol.

Os perfis voltamétricos mostraram que a oxidação de metanol na presença de cobre ocorre a potenciais próximos ou acima de 0,6V. No entanto as curvas de densidade de corrente em função do tempo mostraram que há uma pequena densidade de corrente na presença de platina modificada com cobre.

5. ANEXOS.

Anexo 1. Distribuição de carga na interface Pt/Cu_{ads} [25].

Anexo 2. Estruturas planas monocristalinas correspondente aos índices (hkl) com a correspondente distribuição de carga Pt_3Sn [20].

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.

-
1. ACRES, G. J. K.; HARDS, G. A. Electrocatalysis for fuel cells. **Philosophical Transactions of the Royal of the Society of London Series A-Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 354, n. 1712, p. 1671-1680, 1996.
 2. Bergamaski, K. **Dependência da seletividade da reação de eletro-oxidação de metanol e etanol sobre nanopartículas de Pt/C e PtRh/C**. 2005. 90f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
 3. HAMANN, C. H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. **Electrochemistry**. New York: Wiley-VCH, 1998. cap. 9, p.338-387.
 4. MARKOVIC, N. M.; GASTEIGER, H. A.; ROSS Jr, P. N. Copper Electrodeposition on Pt (111) in the presence of chloride and (bi)sulfate: rotating-ring-Pt(111) disk electrode studies. **Langmuir**, v. 11, p. 4098-4108, 1995.
 5. PALOMAR-PARDAVÉ, M.; GONZÁLEZ, I.; BATINA, N. New insights into evaluation of kinetic parameters for potentiostatic metal deposition with underpotential and overpotential deposition process. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 3545-3555, 2000.
 6. MARKOVIC, N. M.; ROSS Jr., P. N. Electrodeposition of copper on Pt (111) and Pt (100) single crystal surfaces. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 11, n. 4, p. 2225-2231.
 7. KANECO, S.; UENO, Y.; KATSUMATA, H.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Electrochemical reduction of CO₂ in copper particle-suspended methanol. **Chemical Engineering Journal**, v.119, p. 107-112, 2006.
 8. HORI, Y.; KOGA, O.; WATANABE, Y.; MATSUO, T. FTIR measurements of charge displacement adsorption of CO on poly- and single crystal (100) of Cu electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1389 – 1395, 1998.
 9. PEREZ, J. **Estudos Fundamentais e Aplicados sobre a Reação de Redução de Oxigênio em Platina**. 1997. 173f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
 10. LADD, M. F. C.; PALMER, R. A. Preliminary Examination of Crystals by Optical and X-ray Methods. **Structure Determination by X-ray Crystallography**. 3 ed. New York: Plenum Press, 1994. cap.3, p.117-182.
 11. CLAVILIER, J.; ARMAND, D.; WU, B. L. Electrochemical study of the initial surface condition of platinum surfaces with (100) and (111) orientations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 135, p.159-166, 1982.
 12. AL JAAF-GOLZE, K.; KOLBE, D. M.; SCHERSON, D. On the voltammetry curves of Pt (111) in aqueous solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 200, p. 353-362, 1986.

-
13. IWASITA, T.; XIA, X. Adsorption of water at Pt (111) electrode in HClO₄ solutions. The potential of zero charge. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 411, p. 95-102, 1996.
14. MARKOVIĆ, N. M.; ADŽIĆ, R. R.; CAHAN, B. D.; YEAGER, E. B. Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 377, p. 249-259, 1994.
15. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. São Paulo: Edusp, 1998. cap. 3, p. 127-163.
16. BATISTA, E. A. **As reações de eletrooxidação de metanol e monóxido de carbono: novos aspectos e novas interpretações**. 2005.136f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
17. MARKOVIC, N.; ROSS, P. N. The effect of specific adsorption of ion and underpotential deposition of copper on the electro-oxidation of methanol on platinum single-crystal surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 330, p. 499-520, 1992.
18. SOBKOWSKI, J.; FRANASZCZUK, K.; DOBROWOLSKA, K. Effect of anions and pH on the adsorption and oxidation of methanol on a platinum electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 330, p. 529-540, 1992.
19. RUDNEV, A. V.; MOLODKINA, E. B.; DANILOV, A. I.; POLUKAROV, YU. M. Peculiarities of copper underpotential deposition and nucleation on polycrystalline platinum in the presence of acetonitrile: rotating ring-disk electrode. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 42, n. 7, p. 689-698, 2006.
20. HANER, A. N.; ROSS, P. N. Electrochemical oxidation of methanol on tin-modified platinum single-crystal surface. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 9, p. 3740-3746, 1991.
21. SOBKOWSKI, J.; FRANASZCZUK, K.; PIASECKI, A. Influence of tin on the oxidation of methanol on a platinum electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 196, p. 145-156, 1985.
22. MACHADO, S. A. S. **Deposição em subtensão de cobre, cádmio e chumbo sobre platina e sua influência na reação de oxidação de oxigênio**. 1989. 314f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.
23. FURUYA, N.; MOTOO, S. The electrochemical behaviour of ad-atoms and their effect on hydrogen evolution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 98, p. 195-202, 1979.
24. MARKOVIC, N.; ROSS, P. N. Effect of anion on the underpotential deposition of Cu on Pt (111) and Pt (100) surfaces. **Langmuir**, v. 9, p. 580-590, 1993.
25. DANILOV, A. I.; MOLODKINA, E. B.; POLUKAROV, YU. M.; CLIMENT, V.; FELIU, J. M. Active centers for Cu UPD – OPD in acid sulfate solution on Pt (111) electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3137-3145, 2001.