**Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos**

**Estudo da adsorção e eletro-oxidação de etanol
sobre platina por espectroscopia de geração de
fótons de soma de frequências**

Janaina Fernandes Gomes

Tese em co-tutela apresentada à Área de Físico-Química, do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Orientadores:

Prof. Dr. Francisco Carlos Nart (Universidade de São Paulo, Brasil)

Prof. Dr. Abderrahmane Tadjeddine (Université Paris-Sud, França)

**São Carlos
2007**

Dedico este trabalho aos meus
pais, Cristina e Nelson, e ao
meu marido, Anderson.

Breve histórico

Em maio de 2003, iniciei meus estudos de Doutorado no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo sob orientação do Prof. Francisco Carlos Nart. Desde então, investigo o problema da oxidação eletroquímica de etanol sobre eletrodos de platina. No primeiro ano, estudamos os produtos voláteis da reação de eletro-oxidação de etanol sobre nanopartículas de platina por espectrometria de massas diferencial eletroquímica (DEMS). O nosso objetivo era explorar os efeitos de tamanho de partícula no mecanismo da reação. Este estudo era interessante e, ao mesmo tempo, complexo. Era interessante porque trabalhávamos com um catalisador real (de aplicação prática) e era complexo porque envolvia muitas variáveis simultaneamente (distribuição de tamanhos diferentes de partícula, carga do catalisador, substrato, etc). Assim, por conveniência, mudamos a direção das nossas investigações e nos concentramos em estudos fundamentais de sistemas “modelo”. Em outubro de 2004, firmamos um convênio de doutorado em co-tutela com a França. Naquela ocasião, iniciei um estágio em Paris, onde trabalhei por um ano sob orientação do Prof. Abderrahmane Tadjeddine. Lá, utilizamos a técnica de geração de fótons de soma de frequências (SFG), um método espectroscópico moderno, até então inexistente no Brasil, para aprofundar o estudo do mecanismo da reação de oxidação eletroquímica de etanol sobre monocristais de platina. Os resultados obtidos durante o estágio realizado na França foram bastante interessantes e, à minha volta ao Brasil em outubro de 2005, o Prof. Nart e eu tínhamos muitas perspectivas para o trabalho futuro. Em particular, uma delas era construir uma célula de fluxo para explorar os produtos voláteis da reação de oxidação de etanol sobre monocristais de platina por DEMS. A célula foi confeccionada. Mas, apesar de todos os esforços, os experimentos com monocristais não foram bem sucedidos. Ainda, pretendíamos estabelecer uma colaboração com o Prof. Paulo Barbeitas Miranda do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, que acabava de adquirir um espectrômetro de SFG, o primeiro em toda a América Latina. Há aproximadamente um ano, nós conversamos com o Prof. Paulo Miranda, que se mostrou muito interessado em continuar a investigação do problema em colaboração conosco. Infelizmente, em setembro de 2006, o Prof. Nart faleceu precocemente em decorrência de um acidente aéreo. A partir daí, nossos trabalhos foram retomados e concluídos sob orientação do Prof. Abderrahmane Tadjeddine e sob co-orientação do Prof. Paulo Barbeitas Miranda.

Agradecimentos

O período de doutoramento foi pra mim um tempo muito interessante. Houve muitos momentos adversos, incontáveis desafios, discussões científicas entusiásticas, toda a sorte de aprendizado,... Certamente, durante o período do doutoramento, amadureci bastante. E, no final deste período (onde me encontro agora), penso que valeu a pena.

Aqui, eu gostaria de prestar a minha homenagem a todas as pessoas que participaram direta ou indiretamente da realização deste trabalho. Também, sou extremamente grata às agências CNPq e Capes que financiaram meus estudos tanto no Brasil quanto na França.

Um GRANDE obrigado a todos! Em particular, agradeço aos meus colegas de trabalho (Cassandra, Jana, Amanda, Camilo, Janildo, Flavião, Flávio Colmati, Demetrius, Paulinha, Thiers, Shikão,...) por terem compartilhado das minhas alegrias (quando o experimento dava certo!) e das minhas desilusões (sempre que as coisas não iam bem...) durante o Doutorado.

Agradeço ao Prof. Francisco Nart por ter sido sempre tão acessível. Lembro-me com muita saudade das discussões filosóficas que tínhamos com frequência. Conversávamos sobre a estrutura da universidade, sobre educação, ciência, política, economia, religião,... Discordávamos em muitos pontos, por vezes o clima das discussões “esquentava”... Com isso, o Prof. Nart cultivava o nosso senso crítico. E, pra mim, isto era o mais admirável...

Agradeço ao Prof. Tadjeddine e ao Bertrand Busson pela acolhida em Paris. Além disso, gostaria de agradecer-los por nossas discussões científicas habituais, sempre tão proveitosas. Sem dúvida, eles fizeram parte de uma etapa muito importante para a minha formação. Agradeço à Audrey Gayral, à Catherine Six e ao Fayçal Bouamrane pelo suporte técnico durante o estágio na França. Também, agradeço aos meus queridos amigos: Monsieur Thomas, Madame Brigitte, Dona Fátima, Sr. Manuel, Adelaide, Sr. Feliciano, Dona Irene, Sr. Eduardo, Damien, Marina, Nicolas, Anne-Marie (minha professora de francês) e Cristílio, que nos receberam carinhosamente em Paris.

Muito obrigada ao Jay por me encorajar sempre. Ainda, gostaria de agradecer-lo por ter pensado coletivamente e ter tomado decisões importantes nos momentos mais difíceis quando perdemos o Chico. Agradeço a atenção dos professores Teresa Iwasita, Edson Ticianelli, Ernesto Rafael Gonzalez, Germano Tremiliosi Filho, Hamilton Varela e Wolf Vielstich.

Obrigada à Janete, à Maristela, à Débora, ao Valdecir, ao Jonas, ao Níbio e ao Bertho pelo apoio técnico no IQSC e no IFSC.

Agradeço ao Hilton Aguiar por ter me auxiliado na elaboração e na confecção da célula espectro-eletróquímica usada nos experimentos de SFG. Agradeço ao Kleber Bergamaski (“Klebinho”) por toda a atenção. Em especial, gostaria de agradecer-lo por ter trabalhado horas e horas nos ajustes do espectrômetro de SFG para que os nossos experimentos fossem bem sucedidos. Aqui, eu não poderia deixar de agradecer a Fran, esposa do Klebinho, pela compreensão e pelos lanchinhos que ela nos levava quando trabalhávamos até tarde.

Muito obrigada ao Prof. Paulo Miranda por ter me acolhido com tanta generosidade. Também, gostaria de agradecer-lo por ter nos ajudado tantas vezes no árduo trabalho experimental característico das medidas de SFG e pelas aulas sobre ótica não-linear. Além disso, agradeço ao Prof. Paulo por nossas frequentes discussões científicas, imprescindíveis para a conclusão deste trabalho.

Obrigada à Dona Vera e a Tia Andrinha pelas orações. Obrigada à Vivi pela amizade.

Agradeço ao Anderson por ter sido sempre um companheiro inseparável. Obrigada por ter deixado os seus pais (seu pai enfermo) e a sua loja para me acompanhar por um ano na França; obrigada por ter sido compreensivo quando eu precisava trabalhar dias e dias, às vezes noite adentro, nos experimentos de SFG; obrigada por ter se preocupado sempre comigo (com a minha alimentação, com os momentos de lazer,...). Nunca vou me esquecer disso!

Muito obrigada aos meus pais por todo o amor e a educação que me deram. Obrigada por me incentivarem sempre. Agradeço a minha mãe por ser uma mulher segura e ao meu pai por ser um homem determinado. Vocês são meus maiores exemplos... Agradeço a Deus.

Índice

Resumo.....	1
Abstract.....	2
Résumé.....	3
Capítulo 1. Introdução ao objeto de estudo	4
Capítulo 2. Resposta não-linear da interface	10
2.1 Introdução à espectroscopia SFG	10
2.2 Fundamentos teóricos da ótica não-linear e a geração de SF.....	12
2.3 A polarização induzida com relação ao plano cartesiano.....	14
2.4 A interação de uma onda eletromagnética com uma interface	16
2.5 Da hiperpolarizabilidade à susceptibilidade	19
2.6 Susceptibilidades ressonante e não-ressonante.....	24
2.7 O espectro SFG	26
2.8 Efeitos do campo elétrico na interface e da interação lateral entre as moléculas adsorvidas na frequência da ressonância	28
Capítulo 3. Dispositivos Experimentais.....	31
3.1 Espectrômetro de geração de fótons de soma de frequências	31
3.2 Sistema eletroquímico.....	33
3.2.1 Princípio da voltametria cíclica.....	33
3.2.2 Célula espectro-eletroquímica.....	35
3.2.3 Eletrodos de trabalho	36
Capítulo 4. Estudo da interface etanol-Pt.....	43
4.1 Adsorção e oxidação de etanol em platina	43
4.2 Etanol-platina: estudo experimental.....	46
4.2.1 Protocolo	46
4.2.2 Adsorção e oxidação de etanol sobre Pt(hkl).....	49
4.2.3 Efeito da concentração de etanol no mecanismo da reação	51
4.2.4 Evidências de um mecanismo de reação complexo	69
Capítulo 5. Conclusões e Perspectivas.....	97
Referências bibliográficas	101

Resumo

A possível aplicação de etanol como combustível em células a combustível de oxidação direta de álcoois continua motivando pesquisas voltadas à compreensão do mecanismo da eletro-oxidação de etanol. Notoriamente, a eletro-oxidação de etanol sobre platina ocorre por diferentes caminhos paralelos de reação que conduzem à formação de acetaldeído, ácido acético e CO_2 . No entanto, o mecanismo desta reação permanece incerto. Estudos prévios baseados em técnicas espectroscópicas lineares contribuíram significativamente para a elucidação da reação de eletro-oxidação de etanol sobre platina. Contudo, a desvantagem de usar este tipo de sonda espectroscópica é que não se podem discriminar os traços de espécies adsorvidas na superfície das contribuições de espécies em solução. Visto que a geração de fótons de soma de frequências (SFG) é um processo não-linear de segunda-ordem que ocorre na interface entre dois meios centrossimétricos, onde a simetria de inversão é quebrada, a espectroscopia SFG pode ser usada como uma ferramenta poderosa para obter espectros vibracionais das espécies adsorvidas sem a contribuição do seio da solução. Neste trabalho, a interface etanol-platina em meio ácido é investigada por espectroscopia SFG infravermelho-visível. Nosso principal objetivo é documentar os intermediários adsorvidos presentes durante a eletro-oxidação do etanol. Novas evidências de intermediários adsorvidos da oxidação de etanol sobre platina, nunca antes observadas com espectroscopia de infravermelho convencional, são relatadas. Nossos resultados mostram que um derivado de etanol secundário, sugerido previamente, mas nunca antes documentado, e espécies acetato mono e bidentado, η^2 -acetaldeído, acetil e um derivado de ácido acético molecular são intermediários ativos da oxidação de etanol em meio ácido. Adicionalmente, nós relatamos novas evidências acerca da presença de um intermediário etóxi. Os resultados apresentados aqui também confirmam a presença de intermediários adsorvidos observados previamente: CO_{ad} e um derivado de álcool terciário. Além disso, nós exploramos os efeitos do arranjo atômico superficial do eletrodo de trabalho, da concentração do álcool e do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho no mecanismo da eletro-oxidação de etanol sobre platina. Estes efeitos são analisados com base nos espectros vibracionais dos intermediários adsorvidos na interface. Comparações com a adsorção de outros reagentes simples (metanol, acetaldeído e ácido acético) em meio ácido indicam que mesmo em baixos potenciais a superfície de platina é altamente reativa, produzindo intermediários semelhantes para todos os reagentes.

Abstract

The possible application of ethanol as a fuel for direct alcohol fuel cells continues to motivate research on the mechanisms of electro-oxidation of ethanol. Although it is well-known that ethanol oxidation on platinum electrodes follows parallel reaction pathways leading to acetaldehyde, acetic acid and CO_2 , the mechanism of this reaction remains unclear. Previous studies based on linear spectroscopic techniques have contributed significantly to the understanding of ethanol oxidation on platinum. However, using this kind of spectroscopic probe, it is impossible to completely discriminate features from adsorbates and contributions from bulk species. Since Sum Frequency Generation (SFG) is a second order non-linear optical process that occurs at the interface between two centrosymmetric media where the inversion symmetry is broken, SFG spectroscopy can be used as a powerful tool to obtain vibrational spectra of adsorbed species without contribution from the bulk. In this work, the ethanol-platinum interface in acidic medium is investigated using infrared-visible SFG spectroscopy in order to document the intermediates present during the electro-oxidation of ethanol. New evidences of adsorbed intermediates of ethanol oxidation on platinum, never before observed with conventional IR spectroscopy, are reported. Our results show that a secondary ethanol derivative, previously suggested, but never before unambiguously documented, and mono and bidentate acetate, η^2 -acetaldehyde, acetyl and a molecular acetic acid derivative are active intermediates of ethanol oxidation in acidic medium. In addition, we report new evidences for the presence of an ethoxy intermediate. The results obtained here also confirm the presence of previously observed ethanol oxidation intermediates: CO_{ad} and a tertiary ethanol derivative. Moreover, we explored the effects of the atomic surface structure of the electrode, alcohol concentration and electrode potential on the mechanism of the adsorption and electro-oxidation of ethanol on platinum. These effects are analyzed through the vibrational spectra of interfacial adsorbed intermediates. Comparison with the adsorption of other simple reactants (methanol, acetaldehyde and acetic acid) in acid medium indicate that even at low potential the platinum surface is highly reactive, producing similar intermediates for all reactants.

Résumé

La possible application de l'éthanol comme combustible pour les piles à combustible directes d'alcool continue à motiver la recherche sur les mécanismes de l'électro-oxydation de l'éthanol. Bien qu'il soit bien connu que l'oxydation de l'éthanol sur des électrodes en platine suive des processus réactionnels parallèles menant à l'acétaldéhyde, à l'acide acétique et au CO_2 , le mécanisme de cette réaction reste peu clair. Les études précédentes basées sur des techniques spectroscopiques linéaires ont contribué sensiblement à la compréhension de l'oxydation de l'éthanol sur le platine. Cependant, en utilisant ce genre de sonde spectroscopique, il est impossible de distinguer complètement des signaux des adsorbants et des contributions des espèces en solution. Une fois que la génération de photons de la fréquence somme (SFG) est un processus optique non linéaire d'ordre deux qui se produit à l'interface entre deux milieux centrosymétriques où la symétrie d'inversion est cassée, la spectroscopie SFG peut être employée comme outil puissant pour obtenir des spectres vibrationnelles des espèces adsorbées sans contribution du volume. Dans ce travail, l'interface éthanol-platine dans le milieu acide est étudiée par la spectroscopie de SFG infrarouge-visible afin de documenter les intermédiaires de l'électro-oxydation de l'éthanol. De nouvelles évidences sur les intermédiaires adsorbés de l'oxydation de l'éthanol sur le platine, jamais avant observés avec la spectroscopie infrarouge conventionnelle, sont rapportées. Nos résultats montrent qu'un dérivé de l'éthanol secondaire, précédemment suggéré, mais jamais avant documenté, et des espèces acétate mono et bidentée, η^2 -acetaldehyde, acétyle et un dérivé d'acide acétique moléculaire sont les intermédiaires actives de l'oxydation de l'éthanol dans le milieu acide. En plus, nous rapportons de nouvelles évidences pour la présence d'une intermédiaire d'ethoxy. Les résultats obtenus ici confirment également la présence des intermédiaires précédemment observées de l'oxydation de l'éthanol: CO_{ad} et un dérivé d'éthanol tertiaire. D'ailleurs, nous avons exploité les effets de la structure atomique de l'électrode, de la concentration de l'alcool et du potentiel de l'électrode sur le mécanisme de l'adsorption et de l'électro-oxydation de l'éthanol sur le platine. Ces effets sont analysés par les spectres vibrationnelles des intermédiaires adsorbés. La comparaison avec l'adsorption d'autres réactifs simples (méthanol, acétaldéhyde et acide acétique) dans le milieu acide indique que même au bas potentiel la surface de platine est très réactive, produisant les intermédiaires semblables pour tous les réactifs.

Capítulo 1. Introdução ao objeto de estudo

Interface é a região que separa dois ambientes distintos. Estes ambientes podem ser constituídos por substâncias de composições diferentes em uma mesma fase (por exemplo: líquido-líquido) ou por substâncias de composições diferentes em fases diferentes (por exemplo: sólido-líquido). A geometria da interface difere da geometria dos volumes dos diferentes meios. Como consequência, as propriedades físicas e químicas dos átomos da interface são diferentes das dos átomos dos volumes. Esta região é caracterizada pela presença de forças anisotrópicas, ou seja, forças de interação que variam com a direção. Uma área importante da ciência de superfície concentra-se no estudo de interações e reações que ocorrem em interfaces. Este tópico é interessante tanto para a pesquisa básica quanto para a aplicação tecnológica. Processos de corrosão, catálise heterogênea e eletrocatalise são exemplos importantes de reações que ocorrem em interfaces.

O conceito de catálise foi introduzido pelo químico Jöns Jacob Berzelius em 1836. Catálise é o processo de aceleração da velocidade de uma reação química. Este processo é induzido pela presença de um adjuvante, um catalisador, que, na maioria dos casos, não sofre modificação da sua natureza química ao longo do processo. A catálise pode ser homogênea ou heterogênea. Na catálise homogênea, o catalisador está na mesma fase do sistema reacional (por exemplo: um catalisador líquido dissolvido em uma mistura reacional líquida). Já na catálise heterogênea, o catalisador está numa fase diferente da fase da mistura reacional (por exemplo: um catalisador sólido em uma mistura reacional líquida). A função do catalisador é a de diminuir a energia de ativação necessária para que a reação entre reagentes puros ocorra no sentido da formação de produtos. Quanto menores as energias de ativação, mais facilmente a reação

ultrapassa estas barreiras e mais rapidamente a reação ocorre. Em geral, o uso de catalisadores altera não apenas a velocidade da reação, mas também a via reacional. Assim, a velocidade e a seletividade da reação dependem da natureza do catalisador.

A eletrocatalise é um processo eletroquímico que envolve transferência de carga elétrica entre um eletrodo ou condutor metálico e uma espécie química em solução. Neste processo, as reações químicas que ocorrem na interface metal/solução podem ser controladas externamente.

Na ausência de fatores externos, as forças anisotrópicas interfaciais, incluindo as forças eletrostáticas, resultam em acúmulo ou deficiência de determinadas espécies na interface em relação ao interior da solução. Como resultado, gera-se naturalmente uma diferença de potencial elétrico ($\Delta\varphi$) entre o metal e a solução. Neste caso, a região fronteira é chamada de dupla camada elétrica.

O primeiro modelo para descrever a estrutura física da dupla camada elétrica foi proposto por Helmholtz em 1853 e condiz com o modelo de um capacitor de placas paralelas. Mais tarde, o modelo de Helmholtz apresentou algumas limitações e outros modelos mais aprimorados foram propostos. A Figura 1 - 1¹ apresenta um esquema geral da estrutura da dupla camada elétrica. Na Figura 1 - 1a, o metal, carregado positivamente, compõe uma das placas do capacitor. A outra placa é constituída por íons solvatados, atraídos pela superfície metálica por forças eletrostáticas (espécies “não-especificamente adsorvidas”). Esta placa é chamada de plano de Helmholtz externo. Além da presença de íons completamente solvatados na interface, existem também íons parcialmente solvatados. Estes íons podem formar uma ligação química com a superfície do eletrodo (espécies “especificamente adsorvidas”), e seus centros definem o plano de Helmholtz interno. A região entre o metal e o plano de Helmholtz externo é chamada de camada compacta. Já a região entre o plano de Helmholtz externo e o interior da solução é chamada de camada difusa.

Figura 1 - 1. Esquema da estrutura da dupla camada elétrica para um eletrodo carregado positivamente em solução aquosa. (a) Representação molecular de íons solvatados, íons parcialmente solvatados e dipolos da água presentes na interface metal/solução. (b) Diferença de potencial na dupla camada elétrica. (c) Diagrama esquemático de uma célula eletroquímica com dois eletrodos metálicos (eletrodo de trabalho e eletrodo auxiliar) sob aplicação externa de uma diferença de potencial E . Esta figura foi extraída do trabalho de Kolb.¹

A diferença de potencial da dupla camada elétrica (Figura 1 - 1b) pode ser modificada com facilidade através do controle do potencial do eletrodo, mais precisamente, do controle do potencial aplicado via circuito externo entre o eletrodo de trabalho e um segundo eletrodo, ambos em contato com a solução (Figura 1 - 1c). Desta maneira, a diferença de potencial entre o eletrodo e a solução pode ser aumentada ou diminuída, e torna-se possível controlar a adsorção de íons, solventes dipolares e moléculas neutras sobre a superfície metálica. No caso de eletrodos

eletroquimicamente ativos, a passagem de corrente elétrica externa pode promover, além da mudança das cargas da dupla camada elétrica, uma reação de oxidação ou redução de espécies químicas sobre o eletrodo. Para muitas interfaces metal/solução, a diferença de potencial da dupla camada ($\Delta\varphi$) é da ordem de 0,50 V enquanto que da camada compacta (x_2) é da ordem de 10 Å. Assim, o campo elétrico na região ($\Delta\varphi/x_2$) é da ordem de 5×10^6 V/cm. Como as reações de oxi-redução ocorrem sob influência do campo elétrico da dupla camada, este valor consideravelmente alto implica que o mecanismo das reações interfaciais possa ser diferente do mecanismo das reações que ocorrem em solução, destacando-se, assim, a importância do estudo de interfaces eletroquímicas.

Reações de eletrocatalise têm sido amplamente investigadas. Do ponto de vista da aplicação tecnológica, as reações de redução de nitrato,² por exemplo, são interessantes para o tratamento de afluentes e efluentes. Outro exemplo importante é o das reações de oxidação de álcoois para geração de energia alternativa em células a combustível.³

Células a combustível são dispositivos que convertem energia química em energia elétrica. Uma célula a combustível é constituída de dois eletrodos separados por um eletrólito*. A composição dos eletrodos e do eletrólito depende do tipo de célula. O combustível é oxidado eletroquimicamente em um dos eletrodos, o ânodo, enquanto o oxigênio é reduzido em outro, o cátodo. A reação completa-se com a circulação dos elétrons no circuito externo. Assim, é possível aproveitar a corrente que passa externamente para realizar trabalho elétrico.

No estado atual de desenvolvimento da tecnologia de células a combustível, o único combustível que fornece densidades de corrente de interesse prático é o hidrogênio. Apesar disto, dificuldades de estocagem e transporte do hidrogênio inviabilizam a sua utilização em células a combustível. Além das células de hidrogênio, existem também células de oxidação direta de álcoois que empregam metanol ou etanol como combustível. Entretanto, as densidades de

*um meio condutor iônico.

corrente geradas nestes dispositivos ainda são relativamente baixas. Os maiores problemas encontrados são a ineficiência dos catalisadores para a oxidação total dos álcoois e a difusão do álcool para o cátodo. Neste sentido, um dos principais desafios da pesquisa de células a combustível é entender em nível atômico a reação de oxidação eletroquímica de álcoois. A compreensão do mecanismo destas reações permitirá projetar catalisadores mais eficientes e melhorar o processo químico de interesse.

De maneira geral, o mecanismo de um processo de eletrocatalise é determinado pela adsorção e dessorção de reagentes e produtos, e pela reatividade das espécies sobre a superfície do eletrodo. Assim sendo, mecanismos de reações eletrocatalíticas são explorados por técnicas eletroquímicas sensíveis à interface. As técnicas de voltametria cíclica e impedância são usualmente empregadas nestas investigações. Estas técnicas fornecem informações acerca da média da reatividade do eletrodo. Adicionalmente, informações específicas sobre as espécies presentes na interface podem ser obtidas com a utilização de técnicas espectroscópicas.

Nos últimos 30 anos, métodos espectroscópicos sensíveis à superfície têm sido desenvolvidos. Técnicas convencionais de absorção-reflexão de infravermelho são comumente empregadas em estudos de reações eletroquímicas de moléculas orgânicas sobre metais. A utilização destas técnicas tem contribuído significativamente para a elucidação dos mecanismos de reação. Contudo, a desvantagem de usar este tipo de sonda espectroscópica é que não se podem discriminar os traços de espécies adsorvidas na superfície das contribuições de espécies em solução. Alternativamente, a técnica de geração de fótons de soma de frequências (“Sum Frequency Generation” – SFG) pode ser usada como ferramenta para a obtenção de espectros vibracionais de espécies adsorvidas sem a contribuição do volume da solução. Nesta técnica, dois feixes de laser superpõem-se temporal e espacialmente sobre a amostra. Um dos feixes possui energia fixa na região de luz visível e o outro laser tem energia variável na região do infravermelho. Devido a um processo ótico não-linear de segunda ordem, fótons de energia igual à soma das energias dos fótons incidentes podem ser formados na interface entre dois meios

centrossimétricos (por exemplo, a interface metal-solução), onde a simetria de inversão é quebrada. Assim, apenas as espécies adsorvidas são detectadas.

Neste trabalho, a interface eletroquímica metal-solução foi investigada por espectroscopia de geração de fótons de soma de frequências (ou, simplesmente, espectroscopia SFG). Estudou-se a adsorção dissociativa e a oxidação de etanol sobre a superfície de platina. Esta reação é muito importante em eletro-catálise. Especificamente, o sistema etanol-platina é um modelo para ânodos de células a combustível. O mecanismo da reação de eletro-oxidação de etanol sobre a superfície de platina será discutido com base nos estudos de espectroscopia SFG e voltametria cíclica realizados.

Capítulo 2. Resposta não-linear da interface

Neste capítulo, serão apresentados uma introdução breve à espectroscopia de geração de fótons de soma de frequências (espectroscopia SFG) e os fundamentos teóricos necessários à compreensão da origem da resposta não-linear da interface. A análise dos espectros SFG também será abordada.

2.1 Introdução à espectroscopia SFG

A espectroscopia SFG baseia-se no fenômeno ótico não-linear de geração de fótons de soma de frequências, que ocorre somente em meios sem simetria de inversão, e, portanto, especificamente em interfaces entre meios centrossimétricos.^{4,5} A aplicação desta técnica permite a investigação inequívoca de espectros vibracionais de moléculas presentes numa dada interface. Na espectroscopia SFG infravermelho-visível (empregada no presente trabalho), os fótons de soma de frequências ($\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{IR}} + \omega_{\text{VIS}}$) são gerados pela interação de dois feixes de laser* pulsado, um feixe infravermelho sintonizável de frequência ω_{IR} e um feixe visível de frequência fixa ω_{VIS} . O sinal SFG medido é aumentado quando a frequência do feixe infravermelho está em ressonância com uma transição vibracional da interface. Assim, medindo-se o sinal SFG em função da frequência do feixe infravermelho obtém-se um espectro vibracional específico das moléculas na interface.

*A palavra laser origina-se do inglês “light amplification by stimulated emission of radiation”. Assim, laser é um dispositivo que produz um feixe intenso de fótons coerentes por emissão estimulada.

Para ser ativo em SFG, um modo vibracional molecular ressonante deve estar em um ambiente assimétrico. As condições para a assimetria devem ser satisfeitas tanto em nível macroscópico quanto em nível molecular. A distribuição isotrópica de moléculas no seio de uma fase é centrossimétrica. Neste caso, existe um centro de inversão em nível macroscópico. Como consequência, os modos vibracionais ressonantes das moléculas presentes no seio de uma fase são inativos em SFG. Diferentemente, as moléculas localizadas na interface entre dois meios centrossimétricos podem estar orientadas de forma assimétrica, em média. Assim, estas moléculas podem ter modos de vibração ativos em SFG. Além de estarem distribuídas assimetricamente em nível macroscópico, as moléculas interfaciais devem adicionalmente cumprir a condição de assimetria em nível molecular para que seus modos de vibração sejam de fato ativos em SFG. Portanto, as moléculas não podem ter um centro de inversão e devem ter a resultante das contribuições dos modos de vibração ressonantes não-nula (orientação líquida polar). Respeitadas as condições de assimetria tanto em nível macroscópico quanto em nível molecular mencionadas acima, os modos vibracionais moleculares ressonantes serão ativos em SFG. Deste modo, a espectroscopia SFG fornece exclusivamente informações sobre as moléculas presentes na interface entre duas fases distintas, sem a contribuição de sinais provenientes do seio das fases, um dos inconvenientes associados às técnicas espectroscópicas vibracionais lineares.⁶

As bases teóricas para a espectroscopia não-linear foram inicialmente desenvolvidas por Bloembergen e Pershan em 1962.⁷ Porém, os primeiros espectros SFG foram obtidos por Shen^{8,9} e Harris¹⁰ apenas na década de 80, quando surgiram os primeiros lasers pulsados sintonizáveis no infravermelho. Desde então, esta técnica tem sido usada extensivamente para estudar diversos problemas, tais como: a estrutura da água superficial e do gelo,¹¹ a orientação e a conformação de espécies surfactantes adsorvidas na interface sólido-líquido¹² e líquido-ar¹³, a interface eletroquímica,¹⁴⁻¹⁶ camadas automontadas de moléculas sobre substratos metálicos,¹⁷ sistemas biológicos¹⁸ e a adsorção de espécies sobre superfícies metálicas catalisadoras (interface sólido/vácuo).^{19, 20}

2.2 Fundamentos teóricos da ótica não-linear e a geração de SF

Pela aproximação do dipolo elétrico*, a polarização† induzida por um campo eletromagnético oscilante em um dado meio é:

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E \quad (2.1)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo, $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear ou de primeira-ordem e E é o campo elétrico aplicado. Em nível macroscópico, $\chi^{(1)}$ equivale a superposição das polarizabilidades dos elétrons das moléculas constituintes de um dado meio, α , ou seja:

$$\chi^{(1)} = N\alpha \quad (2.2)$$

onde N é o número de moléculas por unidade de volume.

Normalmente, os termos de não-linearidade são negligenciados na expressão da polarização, já que eles são insignificantes quando a polarização é induzida por ondas eletromagnéticas de intensidade baixa. Entretanto, quando um meio é excitado por uma onda eletromagnética intensa, como as de um laser pulsado, a resposta não-linear do sistema aumenta e termos adicionais de ordens superiores devem ser incluídos na expressão que descreve a polarização:

$$P = \epsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots) = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots \quad (2.3)$$

onde $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são as susceptibilidades não-lineares de segunda e terceira-ordem, respectivamente.

Para um campo elétrico oscilante na frequência da luz incidente, ω :

$$E = E_1 \cos \omega t \quad (2.4)$$

a expressão da polarização (Eq. 2.3) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$P = \epsilon_0 (\chi^{(1)} (E_1 \cos \omega t) + \chi^{(2)} (E_1 \cos \omega t)^2 + \chi^{(3)} (E_1 \cos \omega t)^3 + \dots) \quad (2.5)$$

* Na aproximação do dipolo elétrico, efeitos de campo magnético ótico e de multipolos (por exemplo, quadrupolos) são desprezados.

† Em uma fase condensada, a polarização equivale ao momento de dipolo molecular por unidade de volume.

ou ainda, pode ser reescrita como:

$$P = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} E_i \cos \omega t + \frac{\chi^{(2)}}{2} E_i^2 (1 + \cos 2\omega t) + \frac{\chi^{(3)}}{4} E_i^3 (3 \cos \omega t + \cos 3\omega t) + \dots \right) \quad (2.6)$$

Nas expressões acima, considerou-se que o campo elétrico é gerado por uma única onda eletromagnética. Agora, para explicar a origem da geração de fótons de soma de frequências, o campo elétrico incidente será expresso como a soma de dois campos oscilantes diferentes gerados por dois feixes laser de frequência ω_1 e ω_2 :

$$E = E_1 \cos \omega_1 t + E_2 \cos \omega_2 t \quad (2.7)$$

Substituindo a Eq. 2.7 no termo referente à polarização de segunda-ordem da Eq. 2.3, tem-se:

$$P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} (E_1 \cos \omega_1 t + E_2 \cos \omega_2 t)^2 \quad (2.8)$$

Rearranjando a Eq. 2.8, tem-se:

$$P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \left(\frac{1}{2} (E_1^2 + E_2^2) + \frac{1}{2} (E_1^2 \cos 2\omega_1 t + E_2^2 \cos 2\omega_2 t) + E_1 E_2 \cos(\omega_1 + \omega_2)t + E_1 E_2 \cos(\omega_1 - \omega_2)t \right) \quad (2.9)$$

SHG SFG DFG

Portanto, a expressão de polarização não-linear de segunda-ordem induzida por um campo elétrico equivalente a soma de dois campos oscilantes de frequência ω_1 e ω_2 (Eq. 2.9) contém diferentes termos: um termo independente da frequência, correspondente ao fenômeno de retificação óptica, um termo que corresponde à geração do segundo harmônico (SHG) - cada uma das ondas incidentes criam uma polarização no meio com o dobro da frequência, um termo que corresponde à geração de fótons de soma de frequências (SFG) e um termo relativo à geração de fótons de diferença de frequências (DFG). A geração do segundo harmônico (SHG) é um caso particular de geração de fótons de soma de frequências, no qual: $\omega_1 = \omega_2$ e $\omega_{SFG} = 2\omega$.

Comumente, o termo relacionado à geração de fótons de soma de frequências da equação da polarização não-linear de segunda-ordem (Eq. 2.9) é expresso de maneira mais simples, eliminando-se a dependência temporal explícita e envolvendo apenas as amplitudes E_1 e E_2 :

$$P^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 \quad (2.10)$$

Como já foi mencionado anteriormente, a espectroscopia SFG é usualmente utilizada para investigar as ressonâncias vibracionais das moléculas presentes numa dada interface. Estas transições vibracionais ocorrem com frequências que correspondem às frequências da radiação infravermelha. Desta maneira, é conveniente que um dos feixes incidentes seja sintonizável na região do infravermelho do espectro eletromagnético, $\omega_1 = \omega_{IR}$. Por outro lado, para facilidade de detecção, é interessante que o outro feixe incidente tenha frequência visível. Comumente, a frequência visível, $\omega_2 = \omega_{VIS}$, é diferente da frequência das transições eletrônicas moleculares. Assim sendo, a espectroscopia SFG infravermelho-visível nos permite acessar exclusivamente aos espectros vibracionais das moléculas interfaciais. Da Eq. 2.9, a frequência do sinal SF gerado será a soma das frequências dos feixes infravermelho sintonizável e visível:

$$\omega_{SF} = \omega_{IR} + \omega_{VIS} \quad (2.11)$$

Ainda, para o sistema infravermelho-visível, a Eq. 2.10 pode ser reescrita como:

$$P_{SF}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E_{VIS} E_{IR} \quad (2.12)$$

2.3 A polarização induzida com relação ao plano cartesiano

Tanto a polarização, $P^{(2)}$, quanto os campos elétricos são vetores. A susceptibilidade não-linear de segunda-ordem, $\chi^{(2)}$, é um tensor que relaciona as componentes destes vetores. Em termos das coordenadas cartesianas (Figura 2 - 1), a Eq. 2.12 pode ser escrita como:

$$P_{i,SF}^{(2)} = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_{j,VIS} E_{k,IR} \quad (2.13)$$

onde a polarização na direção i é induzida pelos campos elétricos E_{VIS} e E_{IR} nos eixos j e k , respectivamente. Portanto, a susceptibilidade não-linear de segunda-ordem é um tensor de posto três. Por isso, $\chi_{ijk}^{(2)}$ tem 27 elementos diferentes no espaço cartesiano, sendo que cada elemento

corresponde a uma combinação diferente das componentes dos vetores aplicados. Desta forma, a Eq. 2.13 representa $1/27$ da descrição do sinal SF de uma superfície (por exemplo, $P_{x,SF}^{(2)}$ ocasionada por $E_{y,VIS}$, $E_{z,IR}$ e $\chi_{xy\bar{z}}^{(2)}$ ou $P_{z,SF}^{(2)}$ criada por $E_{z,VIS}$, $E_{z,IR}$ e $\chi_{zz\bar{z}}^{(2)}$). A descrição completa do sinal SF da superfície deve considerar todos os 27 elementos da susceptibilidade não-linear de segunda-ordem:

$$P_{i,SF}^{(2)} = \epsilon_0 \sum_j \sum_k \chi_{ijk}^{(2)} E_{j,VIS} E_{k,IR}, \text{ com } i = x, y \text{ ou } z \quad (2.14)$$

Figura 2 - 1. Sistema de coordenadas cartesianas. Como referência, os feixes incidentes (IR e VIS) e o feixe emitido (SFG) se propagam no plano xz .

Contudo, ainda que o termo $\chi_{ijk}^{(2)}$ possua um máximo de 27 elementos, o número de elementos não-nulos que contribuem de fato para a intensidade do sinal SF é menor (por uma questão de simetria). Em um ambiente centrossimétrico, todas as direções são equivalentes e, portanto, o valor de $\chi_{ijk}^{(2)}$ para duas direções opostas deve ser idêntico:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{-i-j-k}^{(2)} \quad (2.15)$$

Entretanto, a mudança de sinal nos três índices subscritos equivale a inverter o sistema de eixos e para um tensor de posto 3 temos:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = -\chi_{-i-j-k}^{(2)} \quad (2.16)$$

Quando as Eq. 2.15 e 2.16 são satisfeitas simultaneamente, $\chi_{ijk}^{(2)}$ é zero. Por esta razão, em um meio centrossimétrico não há geração de fótons de soma de frequências. Ao contrário, a interface entre dois meios centrossimétricos é intrinsecamente não-centrossimétrica (as equações 2.15 e 2.16 não são válidas) e, portanto, ativa em SFG. Considerando-se agora um plano de simetria paralelo ao eixo da normal à superfície, $x \equiv -x$ e $y \equiv -y$, mas $z \neq -z$. Conseqüentemente, neste caso, apenas quatro componentes não-nulas de $\chi_{ijk}^{(2)}$ podem contribuir para um sinal SF: $\chi_{zzx}^{(2)} \equiv \chi_{zyy}^{(2)}$, $\chi_{xxz}^{(2)} \equiv \chi_{yyz}^{(2)}$, $\chi_{xzx}^{(2)} \equiv \chi_{yyz}^{(2)}$ e $\chi_{zzz}^{(2)}$.

2.4 A interação de uma onda eletromagnética com uma interface

É importante lembrar que o campo elétrico é perpendicular à direção de propagação da onda eletromagnética. Deste modo, o campo elétrico gerado por uma onda eletromagnética que incide sobre uma superfície plana será perpendicular (S) ou paralelo (P) ao plano de incidência, como é mostrado na Figura 2 - 2. O campo elétrico polarizado em “ S ” (Figura 2 - 2A) pode ser descrito por uma única componente ao longo do eixo y . Já o campo elétrico polarizado em “ P ” (Figura 2 - 2B) pode ser resolvido em componentes x e z . As magnitudes relativas das componentes do campo elétrico em x , y e z são:

$$E_x^I = E_p^I \cos(i^I) \quad (2.17)$$

$$E_y^I = E_s^I \quad (2.18)$$

$$E_z^I = E_p^I \sin(i^I) \quad (2.19)$$

Figura 2 - 2. Campos elétricos incidentes polarizados em “S” e “P”. O sobrescrito I indica que os campos elétricos mostrados originam-se a partir dos feixes que incidem sobre a superfície. Para simplificar, os feixes refletidos e transmitidos são omitidos. A luz polarizada em “S” tem uma única componente perpendicular ao plano de incidência (no eixo y) (A). A luz polarizada em “P” tem duas componentes paralelas ao plano de incidência (uma componente no eixo x e uma componente no eixo z) (B). i^I é o ângulo de incidência em relação à normal à superfície.

No processo de geração de fótons de soma de frequências infravermelho-visível, duas ondas eletromagnéticas (um feixe infravermelho de frequência sintonizável e um feixe visível de frequência fixa) são superpostas temporal e espacialmente sobre uma interface, como é mostrado na Figura 2 - 3 (n_1 , n_2 e n' são os índices de refração do meio 1, 2 e da interface, respectivamente; i é o ângulo de incidência ou o ângulo de reflexão do feixe considerado). A polarização $P^{(2)}(\omega_{SFG})$ irradia uma nova onda eletromagnética na direção i_{SFG} dada pela constante do vetor de onda ao longo da interface:

$$\omega_{SFG} n_i(\omega_{SF}) \sin(i_{SFG}) = \omega_{VIS} n_i(\omega_{VIS}) \sin(i_{VIS}) + \omega_{IR} n_i(\omega_{IR}) \sin(i_{IR}) \quad (2.20)$$

A intensidade da onda SFG emitida é dada por:²³

$$I(\omega_{SFG}) = \frac{8\pi^3 \omega_{SFG}^2 \sec^2 i_{SFG}}{c^3 n_i(\omega_{SFG}) n_i(\omega_{VIS}) n_i(\omega_{IR})} |\chi_{eff}^{(2)}|^2 I_{VIS}(\omega_{VIS}) I_{IR}(\omega_{IR}) \quad (2.21)$$

onde $I(\Omega)$ é a intensidade do feixe na frequência Ω .

Figura 2 - 3. Geometria do feixe SF gerado na interface entre dois meios centrossimétricos.

Em uma superfície isotrópica, variando a polarização (S ou P) dos campos elétricos incidentes, há quatro combinações de polarização que resultam em um sinal não-nulo: PSS (refere-se ao campo elétrico SFG polarizado em “P”, ao E_{VIS} polarizado em “S” e ao E_{IR} polarizado em “S”, respectivamente), SPS, SSP e PPP. Sob estas quatro combinações de polarização, a susceptibilidade não-linear efetiva da interface, $\chi_{eff}^{(2)}$, pode ser expressa como:

$$\chi_{eff,PSS}^{(2)} = L_{zz}(\omega_{SFG})L_{yy}(\omega_{VIS})L_{yy}(\omega_{IR})\text{sen}(i_{SFG})\chi_{zyy}^{(2)} \quad (2.22)$$

$$\chi_{eff,SPS}^{(2)} = L_{yy}(\omega_{SFG})L_{zz}(\omega_{VIS})L_{yy}(\omega_{IR})\text{sen}(i_{VIS})\chi_{yzy}^{(2)} \quad (2.23)$$

$$\chi_{eff,SSP}^{(2)} = L_{yy}(\omega_{SFG})L_{yy}(\omega_{VIS})L_{zz}(\omega_{IR})\text{sen}(i_{IR})\chi_{yyz}^{(2)} \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} \chi_{eff,PPP}^{(2)} = & -L_{xx}(\omega_{SFG})L_{xx}(\omega_{VIS})L_{zz}(\omega_{IR})\cos(i_{SFG})\cos(i_{VIS})\text{sen}(i_{IR})\chi_{xxz}^{(2)} \\ & - L_{xx}(\omega_{SFG})L_{zz}(\omega_{VIS})L_{xx}(\omega_{IR})\cos(i_{SFG})\text{sen}(i_{VIS})\cos(i_{IR})\chi_{xxz}^{(2)} \\ & + L_{zz}(\omega_{SFG})L_{xx}(\omega_{VIS})L_{xx}(\omega_{IR})\text{sen}(i_{SFG})\cos(i_{VIS})\cos(i_{IR})\chi_{zzx}^{(2)} \\ & + L_{zz}(\omega_{SFG})L_{zz}(\omega_{VIS})L_{zz}(\omega_{IR})\text{sen}(i_{SFG})\text{sen}(i_{VIS})\text{sen}(i_{IR})\chi_{zzz}^{(2)} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Nas Eqs. 2.22-2.25, $L_{xx}(\omega)$, $L_{yy}(\omega)$ e $L_{zz}(\omega)$ são os elementos diagonais do fator de Fresnel, $L(\omega)$,[‡] dados por:

$$L_{xx}(\omega) = \frac{2n_1(\omega)\cos(r)}{n_1(\omega)\cos(r) + n_2(\omega)\cos(i)} \quad (2.26)$$

$$L_{yy}(\omega) = \frac{2n_1(\omega)\cos(i)}{n_1(\omega)\cos(i) + n_2(\omega)\cos(r)} \quad (2.27)$$

$$L_{zz}(\omega) = \frac{2n_2(\omega)\cos(i)}{n_1(\omega)\cos(r) + n_2(\omega)\cos(i)} \left(\frac{n_1(\omega)}{n'(\omega)} \right)^2 \quad (2.28)$$

onde r é o ângulo de refração, definido por $n_1 \sin(i) = n_2 \sin(r)$.

Como pode ser visto na Eq. 2.25, na combinação de polarização PPP, a susceptibilidade não-linear de segunda-ordem efetiva da interface consiste de quatro componentes não-nulas:

$\chi_{xxx}^{(2)}$, $\chi_{xyx}^{(2)}$, $\chi_{yxx}^{(2)}$ e $\chi_{zzx}^{(2)}$. No caso dos metais, entretanto, a componente do campo elétrico ao longo da superfície é pequena e, assim sendo, apenas $\chi_{zzx}^{(2)}$ contribui significativamente para $\chi_{eff,PPP}^{(2)}$. Pela mesma razão, os sinais obtidos com as combinações de polarização SSP e SPS são pouco intensos.²¹

2.5 Da hiperpolarizabilidade à susceptibilidade

A susceptibilidade não-linear de segunda-ordem, $\chi_{ijk}^{(2)}$, é a média macroscópica da hiperpolarizabilidade, $\beta_{\alpha\beta\gamma}$, das moléculas presentes na interface. A relação matemática entre $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ e $\chi_{ijk}^{(2)}$ foi descrita em detalhes por Lambert.²² A seguir, a passagem do nível microscópico para o nível macroscópico será apresentada de maneira resumida.

[‡] O fator de Fresnel relaciona as componentes cartesianas do campo elétrico da camada interfacial às componentes do campo elétrico incidente.

Primeiro, é importante observar que em nível microscópico, freqüentemente, o sistema de eixos molecular (a, b, c) não coincide com o sistema de eixos da superfície (x, y, z) . Apesar disto, é possível transformar as coordenadas moleculares em coordenadas cartesianas.

Para exemplificar o processo de conversão das coordenadas moleculares em coordenadas da superfície, a Figura 2 - 4 mostra duas situações diferentes: A) uma molécula adsorvida com o eixo de simetria perpendicular à superfície e B) uma molécula adsorvida com um ângulo θ em relação à normal à superfície. Em A, o sistema de coordenadas da superfície e o sistema de coordenadas moleculares estão alinhados. Logo:

$$x = a \quad y = b \quad z = c \quad (2.29)$$

Já em B, os sistemas de coordenadas não são coincidentes. Mas, eles estão relacionados por uma matriz de rotação simples com um único ângulo θ :

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

assim:

$$x = a \cos \theta - c \sin \theta \quad (2.31)$$

$$y = b \quad (2.32)$$

$$z = a \sin \theta + c \cos \theta \quad (2.33)$$

Figura 2 - 4. Representação esquemática de uma molécula adsorvida perpendicular à superfície (A). O sistema de eixos molecular (a, b, c) coincide com o sistema de eixos da superfície (coordenadas cartesianas: x, y, z). Uma molécula adsorvida com um ângulo θ em relação à normal à superfície (B). Os sistemas de eixos da molécula e da superfície relacionam-se por um ângulo θ .

Como é mostrado na Figura 2 - 5, além do ângulo θ entre a normal à superfície e o eixo molecular, dependendo da orientação da molécula na superfície, podem existir ainda um ângulo de rotação em torno da normal à superfície, ϕ , e um ângulo de rotação em torno do eixo molecular, ψ . Desta forma, o sistema de eixos molecular e o sistema de eixos da superfície relacionam-se pelos ângulos θ , ϕ e ψ , conhecidos como ângulos de Euler.²²

De maneira geral, a matriz que transforma as coordenadas moleculares (a, b, c) nas coordenadas da superfície (x, y, z) pode ser escrita como:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{xa} & R_{xb} & R_{xc} \\ R_{ya} & R_{yb} & R_{yc} \\ R_{za} & R_{zb} & R_{zc} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

Desta forma, a hiperpolarizabilidade das moléculas adsorvidas na interface, $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ (grandeza microscópica), pode ser expressa em termos das coordenadas cartesianas pela seguinte equação:

$$\beta_{ijk} = \sum_{\alpha\beta\gamma} R_{i\alpha} R_{j\beta} R_{k\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} \quad (2.35)$$

onde $R_{i\alpha} R_{j\beta} R_{k\gamma}$ é o produto dos elementos da matriz de transformação rotacional das coordenadas moleculares a, b, c para as coordenadas cartesianas x, y, z , como mostrado na Eq. 2.34. α, β, γ e i, j, k são valores genéricos de a, b, c e x, y, z , respectivamente.

Figura 2 - 5. Relação entre o sistema de coordenadas da superfície (x, y, z) e o sistema de coordenadas moleculares (a, b, c). θ, ϕ e ψ são três ângulos de Euler.

Finalmente, a relação entre a susceptibilidade não-linear de segunda-ordem, $\chi_{ijk}^{(2)}$, e a hiperpolarizabilidade, $\beta_{\alpha\beta\gamma}$, é dada pela média do conjunto de todas as possíveis orientações das moléculas sobre a superfície:²³

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \frac{N}{\epsilon_0} \sum_{\alpha\beta\gamma} \langle R_{i\alpha} R_{j\beta} R_{k\gamma} \rangle \beta_{\alpha\beta\gamma} \quad (2.36)$$

onde $\langle \rangle$ indicam a média de todas as orientações moleculares possíveis e N é o número de moléculas por unidade de volume.

Uma expressão mecânica quântica para $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ pode ser derivada a partir da teoria da perturbação.⁹ De maneira simplificada, $\beta_{\alpha\beta\gamma}$ pode ser expressa por meio da Eq. 2.37, válida

quando ω_{IR} está próxima da frequência de uma ressonância vibracional e ω_{VIS} está deslocada em relação à frequência de uma transição eletrônica molecular:

$$\beta_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{2\hbar} \frac{M_{\alpha\beta} A_{\gamma}}{(\omega_v - \omega_{IR} - i\Gamma)} \quad (2.37)$$

onde ω_{IR} é a frequência do feixe infravermelho sintonizável, ω_v é a frequência da ressonância vibracional molecular e Γ^{-1} é o tempo de relaxação dos estados vibracionais excitados envolvidos na ressonância. $M_{\alpha\beta}$ e A_{γ} são os momentos de transição Raman e infravermelho, respectivamente. A Eq. 2.37 é uma equação muito importante conceitualmente. Esta expressão mostra que uma ressonância deve ser ativa tanto no Raman quanto no infravermelho para ser ativa em SFG. Conseqüentemente, uma transição vibracional será permitida em SFG somente quando as condições de quebra de simetria e atividade no Raman e no infravermelho forem satisfeitas. $M_{\alpha\beta}$ e A_{γ} são definidos nas Eqs. 2.38 e 2.39, respectivamente.

$$M_{\alpha\beta} = \sum_s \left[\frac{\langle g | \mu_{\alpha} | s \rangle \langle s | \mu_{\beta} | v \rangle}{\hbar(\omega_{SF} - \omega_g)} - \frac{\langle g | \mu_{\beta} | s \rangle \langle s | \mu_{\alpha} | v \rangle}{\hbar(\omega_{VIS} + \omega_g)} \right] \quad (2.38)$$

$$A_{\gamma} = \langle v | \mu_{\gamma} | g \rangle \quad (2.39)$$

onde μ é o operador do dipolo elétrico, $|g\rangle$ é o estado energético fundamental, $|v\rangle$ e $|s\rangle$ são estados excitados.

A Figura 2 - 6 mostra uma representação esquemática do processo de geração de fótons de soma de frequências. Em A, a frequência da radiação infravermelha (ω_{IR}) não coincide com a frequência de qualquer transição entre dois níveis de energia (ω_v). Logo, a intensidade do sinal SFG é mínima. Ao contrário, em B, a frequência do feixe infravermelho corresponde à frequência de uma transição vibracional molecular. Como resultado, a geração de fótons de soma de frequências aumenta. O acréscimo da intensidade do sinal SFG torna-se evidente quando observamos o denominador da Eq. 2.37. No caso de uma ressonância, o termo $\omega_v - \omega_{IR}$ tenderá

a zero e, portanto, a magnitude da hiperpolarizabilidade das moléculas aumentará. Deste modo, a susceptibilidade não-linear de segunda-ordem passará a ser maior e, conseqüentemente, haverá um aumento do sinal SFG. Assim, por meio da detecção do sinal SFG como função da frequência do feixe infravermelho obtém-se o espectro vibracional das moléculas adsorvidas na interface.

Figura 2 - 6. Representação esquemática do processo de geração de fótons de soma de frequências infravermelho-visível. (A) A frequência do feixe infravermelho não corresponde à frequência de qualquer transição entre níveis de energia. Neste caso, a geração de fótons SF é mínima. (B) A energia do feixe infravermelho coincide com a energia de uma vibração molecular. Como conseqüência, o sinal SFG aumenta. O estado fundamental da molécula e os níveis excitados são chamados de $|g\rangle$, $|v\rangle$ e $|s\rangle$, respectivamente. As linhas tracejadas representam os níveis virtuais.

2.6 Susceptibilidades ressonante e não-ressonante

Todas as derivações apresentadas até agora consideraram apenas a contribuição de moléculas adsorvidas em uma superfície. Contudo, é necessário ainda incluir a contribuição da susceptibilidade não-linear de segunda-ordem do substrato. O termo relativo à susceptibilidade do substrato é comumente representado por $\chi_{NR}^{(2)}$, onde NR refere-se à natureza não-ressonante com relação ao feixe infravermelho. Já o termo da susceptibilidade que descreve o comportamento ressonante das moléculas adsorvidas na interface, discutido até o momento, será

renomeado $\chi_R^{(2)}$. Portanto, a resposta da interface aos vetores do campo elétrico aplicado pode ser expressa genericamente como:

$$\chi^{(2)} = \chi_{NR}^{(2)} + \chi_R^{(2)} \quad (2.40)$$

A susceptibilidade não-ressonante também é complexa, podendo ser escrita em termos de uma magnitude e de uma fase ($\mathcal{E}$) como:

$$\chi_{NR,ijk}^{(2)} = \left| \chi_{NR,ijk}^{(2)} \right| e^{i\mathcal{E}} \quad (2.41)$$

Na equação acima, a fase é fixa (independente da frequência do infravermelho), mas depende fortemente das propriedades do substrato (por exemplo, da localização da banda de valência em relação ao nível de Fermi[§] e da constante dielétrica do material). No presente trabalho, o substrato utilizado foi platina. Assim, por conveniência, a seguir, a resposta não-linear dos metais será focada em particular.

As propriedades óticas não-lineares dos metais estão intimamente relacionadas à estrutura eletrônica destes materiais²⁴. De maneira geral, os metais possuem estrutura eletrônica de bandas.^{25, 26} Assim, excitações eletrônicas (intrabanda e interbandas) e modificações da estrutura eletrônica devido a interação do metal com as moléculas adsorvidas podem contribuir para a parte não-ressonante do sinal SFG gerado. Le Rille e Tadjeddine²⁷ discutiram extensivamente o modelo apresentado na Eq. 2.41 e mostraram que a parte real do sinal não-ressonante corresponde a transições eletrônicas intrabanda enquanto que a parte imaginária deve-se a transições eletrônicas interbandas.²⁸ Estas transições ocorrem quando a energia dos fótons do feixe soma de frequências ou do feixe visível é suficiente para promovê-las. Particularmente no caso da Pt, quando a energia dos fótons do feixe visível equivale a 2,33 eV (532 nm), o processo de geração de fótons de soma de frequências infravermelho-visível não é ressonante com a

[§] No caso dos metais, o nível de Fermi corresponde ao orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) em T=0 K.

energia da transição interbandas. Como consequência, o termo não-ressonante é real e deve-se tanto a transições intrabanda quanto à interação adsorbato-metal.²⁷

2.7 O espectro SFG

O número de fótons SF gerados é expresso como:

$$I_{SFG} \propto \left| \chi_{NR}^{(2)} e^{i\varepsilon} + \sum_v \frac{A_v}{\omega_v - \omega_{IR} - i\Gamma_v} \right|^2 \quad (2.42)$$

onde A_v , ω_v e Γ_v são a intensidade, a frequência da ressonância e a largura da banda referente ao modo vibracional v , enquanto que $|\chi_{NR}^{(2)}|$ e ε são a amplitude e a fase da parte eletrônica (não-ressonante com ω_{IR}), respectivamente. Como visto na seção 2.5, o sinal SFG medido aumenta quando a energia dos fótons de uma das três ondas envolvidas no processo de SFG (soma de frequências, visível ou infravermelho) excita uma transição eletrônica ou uma transição vibracional que ocorre na interface.

Visto que o sinal SFG é o resultado da interferência entre o termo de origem eletrônica e o termo proveniente de transições vibracionais ressonantes (Eq. 2.42), o espectro SFG pode apresentar formas complexas e diferentes das obtidas por métodos espectroscópicos convencionais de infravermelho e Raman. Alguns perfis de espectros SFG são mostrados na Figura 2 - 7.

Figura 2 - 7. Formas possíveis de uma ressonância com χ_{NR} complexa e χ_R real (ver Eq. 2.42): (a) χ_{NR} é real e tem o mesmo sinal de χ_R , (b) χ_{NR} é desprezível comparado ao valor de χ_R/Γ_v , (c) χ_{NR} é real e tem sinal oposto ao de χ_R , (d) χ_{NR} é imaginário e tem sinal oposto ao de χ_R , com $|\chi_{NR}| > |\chi_R/\Gamma_v|$. Figura extraída do trabalho de Miranda, P. B.²⁹

Como é evidenciado na Figura 2 - 7, a interpretação do espectro SFG não é trivial. Deste modo, as informações contidas nos espectros (intensidades ressonante e não-ressonante, frequência da ressonância, largura da banda ressonante e fase do sinal não-ressonante) são basicamente adquiridas por modelagem matemática. Neste trabalho, os espectros SFG obtidos foram ajustados (quando possível) segundo o modelo teórico apresentado na Eq. 2.42.

É importante ressaltar que a frequência de uma ressonância pode variar como função do campo elétrico na interface (efeito Stark vibracional^{30, 31} e efeito do mecanismo de retro-doação³²) e, também, como função da interação lateral entre as moléculas adsorvidas (efeito do acoplamento dipolo-dipolo³³). No tópico a seguir, estes dois efeitos serão discutidos em detalhes.

2.8 Efeitos do campo elétrico na interface e da interação lateral entre as moléculas adsorvidas na frequência da ressonância

O efeito do campo elétrico no espectro atômico foi demonstrado pela primeira vez por Johannes Stark em 1913.³⁴ Naquela época, Stark observou que os níveis energéticos degenerados dos átomos eram desdobrados sob influência de um campo elétrico intenso. Em 1932, Condon predisse que o desdobramento dos estados de energia deveria ocorrer também no caso de moléculas submetidas a um campo elétrico forte.³⁵ Em ambiente eletroquímico, as primeiras evidências de mudanças induzidas pelo campo elétrico foram relatadas para o sistema $\text{CO}_{\text{ad}}/\text{Pt}$.³⁶ Neste estudo, observou-se que o centro da banda relativa ao estiramento C-O muda para maiores frequências com o aumento do potencial aplicado ao eletrodo. Para uma cobertura constante de CO, Kunimatsu et al.³⁷ observaram que a relação entre a variação da frequência de vibração do estiramento C-O e a variação do potencial é da ordem de $30 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$, e atribuíram esta razão a um efeito Stark de primeira ordem. Em oposição às conclusões de Kunimatsu et al.,³⁷ Holloway e Nørskov³² discutiram a mudança da frequência do estiramento C-O em termos do mecanismo de retro-doação. Segundo este mecanismo, o potencial aplicado ao eletrodo muda a ocupação dos orbitais $2\pi^*$ da molécula de CO adsorvida. Assim, a ligação intramolecular (C-O) e, conseqüentemente, a frequência de vibração são alteradas com a variação do potencial aplicado ao eletrodo. Para clarificar o princípio do mecanismo de retro-doação, consideraremos uma molécula de CO isolada adsorvida sobre um eletrodo de platina. À medida que o potencial torna-se mais positivo em relação ao potencial de carga zero do metal, retira-se elétrons da platina e, como conseqüência, a retro-doação de elétrons da banda d do metal para o orbital $2\pi^*$ da molécula de CO diminui. Assim, a ligação Pt-CO é enfraquecida. Por outro lado, a ligação C-O torna-se mais forte e a frequência de vibração do estiramento C-O aumenta.

O efeito do mecanismo de retro-doação explica também a diminuição da frequência do estiramento C-O da molécula adsorvida^{**} em relação à da molécula isolada na fase gasosa (2143 cm^{-1}).

De fato, é difícil separar os efeitos discutidos acima (efeito Stark e efeito do mecanismo de retro-doação) uma vez que uma mudança na ocupação dos orbitais $2\pi^*$ muda indiretamente o dipolo elétrico induzido, μ ,^{††} da molécula e, portanto, origina o efeito Stark. Pode-se dizer, contudo, que tanto o efeito Stark quanto o efeito do mecanismo de retro-doação devem-se essencialmente ao campo elétrico.

Até agora, consideramos o caso de uma molécula isolada adsorvida sobre uma superfície metálica. Entretanto, se a densidade de moléculas adsorvidas variar com o potencial aplicado ao eletrodo, o efeito do comportamento coletivo das moléculas nas propriedades vibracionais da interface deverá ser levado em conta. Para simplificar a compreensão deste efeito, consideraremos o caso de co-adsorção de moléculas diatômicas (iguais) com apenas um modo de vibração intramolecular e um forte momento dipolar (por exemplo, CO linearmente adsorvido sobre a superfície de metais de transição). À medida que a distância intermolecular diminui (quando a cobertura local aumenta), as moléculas co-adsorvidas passam a interagir umas com as outras e esta interação é principalmente de origem dipolar.³⁸ Em decorrência desta interação lateral (ou acoplamento dipolo-dipolo), os modos vibracionais das moléculas deixam de ser localizados (singleto) e passam a ser considerados como modos fônons deslocalizados.³³ Isto significa que as vibrações “saltam” de uma molécula para outra no seio de uma camada molecular adsorvida. Em outras palavras, as moléculas vibram em fase e, como resultado, a frequência de ressonância do modo vibracional neste caso (cobertura local alta) será maior em relação à frequência de uma molécula adsorvida isoladamente.

^{**} dependendo do ambiente químico e da orientação cristalográfica da superfície, os valores da frequência do estiramento C-O variam entre: $2000\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ para CO linearmente ligado, $1850\text{--}1920\text{ cm}^{-1}$ para CO ligado em ponte e $1780\text{--}1820\text{ cm}^{-1}$ para CO tri-coordenado.

^{††} $\mu = \mu_0 + \alpha E$, onde μ_0 é o dipolo permanente da molécula e α é a polarizabilidade dos elétrons da molécula.

Desta forma, efeitos diferentes (efeito Stark, efeito do mecanismo de retro-doação e efeito do acoplamento dipolo-dipolo) são ocasionados diretamente (efeito Stark e efeito do mecanismo de retro-doação) ou indiretamente (efeito do acoplamento dipolo-dipolo) pelo campo elétrico aplicado e podem contribuir para as propriedades vibracionais da interface.

Capítulo 3. Dispositivos Experimentais

Neste capítulo, serão apresentados os detalhes sobre os dispositivos experimentais empregados no presente trabalho. Os resultados mostrados e discutidos no próximo capítulo foram obtidos em duas etapas diferentes: em parte do trabalho realizada na França (Capítulo 4.2.2 e 4.2.3) e em outra parte do trabalho desenvolvida no Brasil (Capítulo 4.2.4). Os dispositivos experimentais (espectrômetros de SFG infravermelho-visível e células espectro-eletroquímicas) utilizados nas duas partes deste trabalho não são exatamente iguais. Contudo, apesar de algumas características diferentes, os sistemas empregados tiveram a mesma finalidade. As principais diferenças entre os dois sistemas serão descritas a seguir.

3.1 Espectrômetro de geração de fótons de soma de frequências

O espectrômetro de SFG utilizado na França foi construído por Mani *et al.*³⁹ Já o espectrômetro usado no Brasil foi um modelo comercial fornecido pela empresa Ekspla, da Lituânia. Nos dois equipamentos, a fonte de energia para a geração de fótons de soma de frequências é um laser de Nd:YAG (matriz de granada de ítrio e de alumínio dopada por íons neodímio Nd³⁺) bombeado por flashes. O laser emite no comprimento de onda de 1064 nm. Os sistemas geram pulsos com taxa de repetição de 20 Hz[‡] e 25 Hz^{§§} e com tempo de duração de 25 ps[‡] e 15 ps^{§§}, respectivamente. A Figura 3 - 1 mostra um esquema do dispositivo experimental utilizado para a geração de fótons de soma de frequências. Basicamente, um feixe visível de 532 nm é produzido por geração de segundo harmônico (SHG) e um feixe infravermelho

[‡] Característica do sistema utilizado no Brasil.

^{§§} Característica do sistema empregado na França.

sintonizável (de $2,5\ \mu\text{m}$ até $6\ \mu\text{m}^{\text{ss}}$ e de $2,5\ \mu\text{m}$ até $10\ \mu\text{m}^{\text{††}}$, com resolução de $\sim 2\ \text{cm}^{-1}$) é produzido por um gerador/amplificador paramétrico ótico (OPG/OPA) seguido por um estágio de geração de diferença de frequências (DFG). Neste trabalho, os feixes visível e infravermelho polarizados em “P” superpuseram-se temporal e espacialmente sobre a amostra com ângulos de 55° e 65°^{ss} (ou de 61° e $55^\circ^{\text{††}}$), respectivamente. Antes dos experimentos, o alinhamento dos feixes (superposição espacial e temporal dos feixes sobre a amostra e a detecção do sinal SFG) é otimizado com uma amostra referência (quartzo ou ZnS), que possui um sinal não-ressonante intenso. Então, a referência é substituída pela amostra de interesse. Durante as medidas de SFG, o feixe de luz visível foi ligeiramente desfocado para evitar danos ao eletrodo de platina, ocasionados por excesso de temperatura local, e para aumentar o recobrimento dos feixes.

Figura 3 - 1. Esquema do dispositivo experimental utilizado para a espectroscopia SFG.

3.2 Sistema eletroquímico

3.2.1 Princípio da voltametria cíclica

Nos experimentos de voltametria, utiliza-se uma célula de três eletrodos: eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência (Figura 3 - 2). Com o auxílio de um potenciostato, aplica-se uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (o eletrodo de referência representado na Figura 3 - 2 é um eletrodo reversível de hidrogênio). A voltametria cíclica consiste em variar a diferença de potencial aplicada a partir de um valor inicial (E_i) até um valor final (E_f) à velocidade de varredura constante e, então, retornar ao valor inicial (E_i) à mesma velocidade de varredura. Ao longo deste processo, acompanha-se a corrente faradaica relacionada aos processos de oxi-redução que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica. A medida experimental fornece gráficos, chamados de voltamogramas cíclicos, da variação da corrente faradaica em função da diferença de potencial aplicada.

Figura 3 - 2. Representação esquemática de uma célula eletroquímica de três eletrodos (eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência).

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica amplamente utilizada para quantificar os processos físico-químicos de oxi-redução que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica, já que o número de mols de uma dada espécie oxidada ou reduzida na superfície do eletrodo é estequiometricamente proporcional à carga elétrica, q , decorrente do processo:

$$q = \int i dt = \int i(E) \frac{dE}{\nu} = \frac{1}{\nu} \int i(E) dE \quad (3.1)$$

onde i é a corrente faradaica, t é o tempo, E é a diferença de potencial aplicada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e ν é a velocidade de varredura.

A carga de um mol de elétrons é dada pela Lei de Faraday:

$$F = N \cdot e \quad (3.2)$$

onde F é a constante de Faraday (~ 96500 A s), N é o número de Avogadro ($\sim 6,02 \times 10^{23}$) e e é a carga do elétron ($\sim 1,6 \times 10^{-19}$ A s). Logo, o número de mols de elétrons envolvidos num processo de oxidação ou redução de espécies é determinado pela razão entre a carga faradaica proveniente da reação (calculada a partir do voltamograma cíclico) e a carga de 1 mol de elétrons (Lei de Faraday). Para uma reação conhecida, o número de mols da espécie oxidada ou reduzida é calculado diretamente por estequiometria. Tomemos, por exemplo, a reação de oxidação de hidrogênio adsorvido sobre platina em meio ácido. Sabe-se que 1 mol de hidrogênio atômico adsorvido produz 1 mol de íons hidrogênio e 1 mol de elétrons na reação de oxidação:

Desta forma, a relação estequiométrica é 1:1:1. Portanto, o número de mols de hidrogênio que participa da reação é sempre igual ao número de mols de elétrons gerados no processo de oxidação.

3.2.2 Célula espectro-eletróquímica

Os experimentos de SFG foram realizados em uma célula espectro-eletróquímica de três eletrodos. Um prisma^{§§} (ou uma janela^{‡‡}) de CaF_2 , transparente nos comprimentos de onda dos feixes visível e infravermelho, foi fixado no topo da célula, como pode ser visto no esquema mostrado na Figura 3 - 3. Os eletrodos de trabalho foram discos de platina mono e policristalina. Os detalhes sobre os eletrodos de platina serão apresentados na seção a seguir (3.2.3). Um pistão móvel serve de suporte para o eletrodo de trabalho. Um fio de platina conectado ao eletrodo de trabalho passa através do pistão e mantém o contato elétrico. O prisma (ou a janela) de CaF_2 funciona como uma tampa transparente para a célula e, ainda, como uma parede contra a qual o eletrodo de trabalho é pressionado para que se forme um filme fino de solução eletrolítica (entre o prisma ou a janela e o eletrodo de trabalho). Desta forma, durante as medidas de SFG, a absorção do feixe infravermelho pela solução é minimizada. Um fio de platina e um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) foram usados como contra-eletródo e eletrodo de referência, respectivamente. O eletrodo de referência localiza-se em um compartimento externo conectado à célula por uma mangueira de teflon (ponte eletrolítica).

Figura 3 - 3. Célula espectro-eletróquímica usada nos experimentos de SFG. (a) Vista em secção lateral da célula. (b) Vista superior. (c) Detalhe do esquema utilizado para isolamento e acomodação dos eletrodos auxiliares.

3.2.3 Eletrodos de trabalho

Alguns processos eletrocatalíticos são extremamente sensíveis à ordem cristalográfica da superfície dos eletrodos.⁴⁰⁻⁴² Por esta razão, a princípio, pensamos em investigar o efeito da estrutura atômica do eletrodo na adsorção e oxidação de etanol sobre platina. Para tanto, utilizamos eletrodos de platina monocristalina [Pt(111), Pt(100) e Pt(110)].

Muitos metais cristalizam-se sob a forma cúbica. Em particular, quase todos os metais do grupo da platina, exceto o rutênio e o ósmio, cristalizam-se sob a forma cúbica de face centrada, fcc.⁴³

Eletrodos monocristalinos apresentam uma estrutura atômica altamente ordenada, visto que um monocristal é formado por repetições tridimensionais de um determinado arranjo de átomos.⁴³ Para especificar a face exposta de um monocristal [por exemplo, (111), (100) e (110)] ou, mais especificamente, a orientação do plano de uma face cristalina com relação aos eixos do cristal, o sistema de notação aceito universalmente faz uso de três números inteiros, chamados de “índices de Miller”.⁴³

Os índices de Miller de uma face cristalográfica são determinados da seguinte forma: (1) encontram-se as intersecções do plano cristalográfico com os eixos do cristal (x, y, z), (2) determinam-se as distâncias entre o centro de simetria do cristal e as intersecções, (3) calculam-se os inversos destas distâncias, (4) caso seja necessário, multiplicam-se os valores resultantes por um fator adequado para obter números inteiros, (5) os números inteiros resultantes são escritos entre parênteses, como (h, k, l) . A Figura 3 - 4 mostra a representação esquemática das faces de baixos índices de Miller (111), (100) e (110) para um cristal cúbico de face centrada. Nas celas unitárias apresentadas nesta figura, os átomos do cristal estão representados por pontos. Os pontos claros e escuros indicam os átomos fora e dentro do plano de interesse, respectivamente. Nota-se que a face (111) corta os eixos x, y e z em distâncias iguais com relação ao centro de simetria do cristal. Por outro lado, a face (100) corta apenas um dos eixos e a face (110) corta dois

eixos em distâncias iguais com relação ao centro de simetria do cristal. Além das celas unitárias, modelos de esferas rígidas que representam os arranjos atômicos correspondentes a cada uma das três orientações cristalográficas são também apresentados na Figura 3 - 4. Observa-se que a face (111) de um cristal cúbico de face centrada apresenta maior empacotamento superficial de átomos (empacotamento hexagonal) comparada às faces (100) e (110). Em contrapartida, a face (110) tem a estrutura superficial menos compacta e apresenta maior número de átomos menos coordenados aos átomos vizinhos em relação às demais faces.

Figura 3 - 4. Representação esquemática dos planos de um cristal cúbico de face centrada e modelos de bolas referentes às faces de baixos índices de Miller (111), (100) e (110).

Ao contrário dos eletrodos monocristalinos, os eletrodos policristalinos não possuem uma estrutura atômica definida, já que diferentes planos cristalográficos contribuem para a configuração dos policristais.

Método de preparação dos eletrodos de Pt(hkl)

Os eletrodos monocristalinos podem ser preparados adequadamente empregando-se o método do aquecimento sob chama seguido por resfriamento até a temperatura ambiente sob atmosfera inerte. Este método, conhecido por “flame annealing”, foi desenvolvido originalmente por Clavilier^{44, 45} e, foi aprimorado posteriormente por outros pesquisadores.⁴⁶⁻⁴⁹ A técnica de “flame annealing” é usada para limpar e ordenar a superfície de eletrodos de diferentes orientações cristalográficas. A identificação e a qualidade das superfícies pode ser averiguada pela caracterização eletroquímica, já que os voltamogramas cíclicos correspondentes às faces cristalográficas diferentes (imersas numa dada solução eletrolítica suporte) são notoriamente distintos e sensivelmente dependentes da densidade superficial de defeitos.

Caracterização eletroquímica dos eletrodos de Pt

Os eletrodos de Pt(111), Pt(100), Pt(110) e Pt policristalina utilizados no presente trabalho foram preparados por “flame-annealing”. Mais precisamente, os eletrodos de trabalho foram aquecidos em uma chama de butano/oxigênio (ou hidrogênio/oxigênio) por 20 minutos e resfriados até a temperatura ambiente sob atmosfera inerte (argônio ou nitrogênio). Em seguida, eles foram protegidos por uma gota de água Milli-Q para evitar traços de contaminação antes de serem transferidos para a célula eletroquímica. A voltametria cíclica foi utilizada para examinar a qualidade das superfícies de trabalho preparadas. Cada uma das faces cristalinas expostas ao meio reacional tem uma identidade voltamétrica bastante característica. Assim, para uma dada solução eletrolítica (por exemplo, solução de HClO_4), os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt(111), Pt(100), Pt(110) e Pt policristalina são completamente diferentes. Apesar das diferenças (apresentadas mais adiante), de forma genérica, os voltamogramas cíclicos da platina em meio ácido podem ser divididos em regiões diferentes que caracterizam a adsorção/dessorção de espécies e a acomodação de íons e/ou dipolos elétricos. A seguir, discutiremos em detalhes cada

uma das destas regiões tomando como exemplo o voltamograma cíclico da Pt policristalina em meio ácido.

A Figura 3 - 5 ilustra o comportamento voltamétrico característico do eletrodo de Pt policristalina imerso em uma solução de HClO_4 0,1 mol L^{-1} . Nesta figura, 5 regiões distintas são evidenciadas: A, B, C, D e E. As regiões compreendidas no voltamograma cíclico (B, C e D) correspondem às reações de oxi-redução (B e D) e às interações eletrostáticas (C) que ocorrem na interface Pt policristalina/ HClO_4 no intervalo de potencial entre 0,05 V e 1,45 V. Estas regiões serão discutidas detalhadamente nos próximos parágrafos. As regiões de potencial A (abaixo de 0 V *vs.* ERH) e E (acima de aproximadamente 1,60 V *vs.* ERH) correspondem à reação de desprendimento de hidrogênio por redução de prótons e à reação de desprendimento de oxigênio por oxidação da água, respectivamente.

A região B abrange a faixa de potenciais de 0,05 V até 0,40 V *vs.* ERH. Esta região é conhecida classicamente por região do hidrogênio. A parte inferior do voltamograma (varredura negativa) corresponde à adsorção de hidrogênio atômico, formado por meio da redução de íons H^+ provenientes da solução eletrolítica. Já a parte superior do voltamograma (varredura positiva) corresponde à oxidação do hidrogênio atômico adsorvido, formado na etapa anterior. Os processos que ocorrem na região B são reversíveis, uma vez que as cargas envolvidas nas varreduras negativa e positiva são idênticas. A ocorrência de dois picos distintos (em aproximadamente 0,10 V e 0,25 V *vs.* ERH) está relacionada com o fato de que várias orientações cristalográficas da platina estão expostas ao meio reacional e, conseqüentemente, cada uma delas apresenta energia diferente de adsorção/dessorção do hidrogênio.

A região C compreende o intervalo de potenciais entre 0,40 V e 0,80 V *vs.* ERH. Não há interação específica do eletrodo com o meio eletrolítico nesta região. Desta maneira, as correntes medidas originam-se a partir de processos não-faradaicos ou, em outras palavras, provêm exclusivamente da acomodação de íons e/ou dipolos sobre a superfície metálica. O arranjo de

íons e/ou dipolos define a estrutura e a composição da dupla camada elétrica (ver detalhes no Capítulo 1).

Figura 3 - 5. Voltamograma cíclico da Pt policristalina em ácido perclórico 0,1 mol L⁻¹. As diferentes regiões de potencial correspondem aos seguintes processos físico-químicos: desprendimento de hidrogênio (A), adsorção e dessorção de hidrogênio (B), processos não-faradáicos (C), formação de espécies oxigenadas adsorvidas (D) e desprendimento de oxigênio (E).

Finalmente, a região D abrange o intervalo de potenciais entre 0,80 V e 1,45 V *vs.* ERH. Nesta região, as correntes observadas na varredura positiva originam-se de processos de oxidação superficial do eletrodo. Estes processos relacionam-se inicialmente à adsorção de OH, a partir da oxidação da água, e posteriormente, em potenciais superiores, à formação de uma monocamada de óxidos de platina hidratados. Na varredura negativa, o pico observado corresponde à redução dos óxidos formados na etapa anterior. Ao contrário do que se observa para a

adsorção/dessorção do hidrogênio (região B), os potenciais de oxidação da superfície de platina e redução dos óxidos não são coincidentes. Isto caracteriza a irreversibilidade do processo.

A Figura 3 - 6 apresenta os perfis voltamétricos da Pt(111) (A), Pt(100) (B), Pt(110) (C) e Pt policristalina (D) em ácido perclórico 0,1 mol L⁻¹, obtidos após o aquecimento dos cristais sob chama de butano/oxigênio (A, B, C) ou hidrogênio (D) e, subsequente, resfriamento sob atmosfera inerte.

Figura 3 - 6. Voltamograma cíclico da Pt(111) (A), Pt(100) (B), Pt(110) (C) e Pt policristalina (D) em ácido perclórico 0,1 mol L⁻¹, velocidade de varredura de 0,05 V s⁻¹, obtidos após o aquecimento dos cristais sob chama de butano/oxigênio (A, B, C) ou hidrogênio (D) e, subsequente, resfriamento sob atmosfera inerte.

Para os monocristais em particular, o intervalo de potencial de trabalho não ultrapassou 0,90 V *vs.* ERH. Desta maneira, impediu-se a formação de óxidos irreversíveis, que causam a desordem do arranjo atômico superficial.⁵⁰ Nota-se na Figura 3 - 6 que os voltamogramas cíclicos dos diversos eletrodos de platina em meio ácido apresentam diferenças expressivas. Em especial, a região do hidrogênio é bastante diferente nos quatro casos. A reação de adsorção/dessorção do hidrogênio sobre os eletrodos de Pt(111), Pt(100), Pt(110) e Pt policristalina ocorre no intervalo

de potenciais de 0,05 V – 0,35 V, 0,05 V – 0,50 V, 0,05 V – 0,30 V e 0,05 V – 0,40 V, respectivamente. Também, os picos de corrente nas varreduras positiva e negativa ocorrem em potenciais distintos nos diferentes eletrodos. Os detalhes sobre os picos de adsorção/dessorção do hidrogênio sobre a Pt policristalina já foram discutidos anteriormente. Na Pt(100), os picos ocorrem em 0,30 V – 0,35 V. Já na Pt(110), os picos aparecem em torno de 0,15 V. No caso da Pt(111), é relativamente mais difícil destacar o potencial de pico de adsorção/dessorção do hidrogênio, uma vez que o hidrogênio interage de maneira estável em praticamente toda a faixa de potencial de 0,05 V até 0,35 V. As diferenças observadas entre os voltamogramas cíclicos mostrados na Figura 3 - 6 devem-se principalmente às diferentes energias de adsorção/dessorção de espécies, decorrentes dos arranjos atômicos superficiais distintos destes eletrodos. Os voltamogramas cíclicos da Pt(111), Pt(100), Pt(110) e Pt policristalina em ácido perclórico obtidos no presente trabalho são comparáveis aos apresentados anteriormente na literatura^{45, 51-53}. Desta forma, pode-se dizer que conseguimos preparar apropriadamente as superfícies de trabalho.

Capítulo 4. Estudo da interface etanol-Pt

4.1 Adsorção e oxidação de etanol em platina

A possível aplicação de etanol como combustível em células a combustível de oxidação direta de álcoois⁵⁴ continua motivando pesquisas voltadas à compreensão do mecanismo da eletro-oxidação de etanol.⁵⁵⁻⁵⁸

Do ponto de vista econômico, o etanol é um combustível interessante, visto que é produzido através de um processo simples de fermentação da glicose. Além disso, o etanol contém um alto teor energético. A reação de oxidação total de etanol a CO₂ em meio ácido libera 12 elétrons por molécula de etanol:

Desta forma, teoricamente, a utilização de etanol em células a combustível é uma alternativa atraente. Contudo, na prática, alguns problemas inviabilizam a sua aplicação hoje em dia. Um dos problemas é a oxidação parcial do álcool a acetaldeído e ácido acético,^{55, 59, 60} que ocorre majoritariamente em relação à oxidação completa de etanol a CO₂, e diminui a eficiência total do sistema. Ainda, outro problema é a formação de intermediários adsorvidos que envenenam a superfície de platina em baixos potenciais, atuando como inibidores da reação de oxidação de etanol. Assim, tanto o baixo rendimento energético quanto o alto sobrepotencial necessário para oxidar os intermediários adsorvidos são inconvenientes para a aplicação industrial do etanol em células a combustível, já que o custo para obter um rendimento adequado é muito elevado. Neste sentido, estudos do mecanismo da reação de oxidação de etanol em platina são

extremamente importantes para a idealização e o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes na conversão total de etanol a CO_2 .

Atualmente, não existe um consenso com relação aos intermediários adsorvidos que participam da reação de oxidação de etanol sobre platina. Assim, o mecanismo desta reação permanece incerto. Investigações de espectrometria de massa eletroquímica diferencial (DEMS) mostram que o CO_2 , um dos produtos da reação, pode originar-se tanto do grupo alcoólico quanto do grupo metílico do etanol.^{61, 62} Contudo, os dados relacionados à quebra da ligação C–C são contraditórios. Por um lado, Willsau e Heitbaum⁶¹ sugeriram que o intermediário adsorvido contém a ligação C–C intacta. Por outro lado, Bittins-Cattaneo *et al.*⁶² propuseram que o etanol adsorve-se principalmente na forma de CO_{ad} e COH_{ad} . Mais tarde, Iwasita e Pastor⁶³ concluíram por meio de resultados de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e de DEMS que a presença de um resíduo do tipo acetil (Pt-COCH_3) não poderia ser descartada. Esta conclusão concorda parcialmente com a idéia de Willsau e Heitbaum.⁶¹ Contudo, demonstrou-se naquele trabalho⁶³ que o acetil não era a única espécie formada. Monóxido de carbono (CO) adsorvido também foi observado. Adicionalmente, Iwasita e Pastor propuseram que um derivado de álcool secundário (Pt-CHOH-CH_3) poderia ser o precursor para a formação de CO adsorvido via acetil. Entretanto, evidências da banda referente ao estiramento C–OH de um álcool secundário⁶⁴ e da banda referente ao estiramento C=O do acetil não foram observadas naquele trabalho.⁶³ Com base em resultados de espectroscopia de reflectância infravermelho por modulação eletroquímica (EMIRS), modelos diferentes para as espécies adsorvidas foram discutidos, incluindo a adsorção de espécies etóxi.⁶⁵ Acetaldeído⁵³ e ácido acético⁶⁶ também foram propostos como intermediários da oxidação de etanol.

Sem dúvida, os estudos descritos acima contribuíram enormemente para o avanço no entendimento do mecanismo da reação de oxidação de etanol sobre platina. Entretanto, é importante enfatizar que em todos os trabalhos mencionados no parágrafo anterior a reação foi investigada por técnicas espectroscópicas lineares. A principal desvantagem de se utilizar este tipo

de sonda espectroscópica é a detecção adicional dos sinais provenientes de espécies em solução. Assim sendo, a distinção entre as contribuições para o sinal detectado vindas de espécies adsorvidas e de espécies presentes no seio da solução não é evidente. A detecção simultânea do sinal da solução é crítica quando as espécies presentes na solução e os intermediários adsorvidos contêm os mesmos grupos funcionais (por exemplo, acetaldeído e ácido acético: intermediários propostos e produtos da reação de oxidação de etanol sobre platina). Neste caso, utilizando-se técnicas espectroscópicas lineares, é difícil identificar inequivocamente os intermediários adsorvidos da reação. Alternativamente, a espectroscopia de geração de fótons de soma de frequências pode ser usada como ferramenta para a obtenção de espectros vibracionais de espécies adsorvidas sem a contribuição da solução. Nesta técnica, os fótons SF são gerados por um processo ótico não-linear que ocorre na interface entre dois meios centrossimétricos (onde a simetria de inversão é quebrada) e, portanto, apenas as espécies adsorvidas são detectadas.

No presente trabalho, serão apresentados os primeiros espectros SFG da interface etanol/Pt policristalina em meio ácido compreendidos num amplo intervalo de número de onda (1000 cm^{-1} até 3300 cm^{-1}). O principal objetivo deste trabalho é mostrar evidências inéditas de intermediários adsorvidos da eletro-oxidação de etanol sobre Pt usando a espectroscopia SFG. Além disso, efeitos do arranjo atômico superficial do eletrodo, da concentração do álcool e do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho no mecanismo da reação de eletro-oxidação de etanol sobre platina em meio ácido serão enfocados. Estes efeitos são analisados com base nos espectros vibracionais dos intermediários adsorvidos na interface etanol/Pt em meio ácido.

4.2 Etanol-platina: estudo experimental

4.2.1 Protocolo

Nesta seção, serão descritos todos os procedimentos experimentais executados neste trabalho.

Os reagentes químicos de alta pureza utilizados na preparação das soluções de trabalho foram: H_2SO_4 , HClO_4 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD}$ (99% de átomos D), D_2O (99% de átomos D), CH_3COOH , CH_3CHO e CH_3OH , além de água Milli-Q (18,2 $\text{M}\Omega\text{ cm}$). As concentrações das soluções de etanol empregadas variaram entre 0,001 mol L^{-1} e 1 mol L^{-1} . O eletrólito suporte usado foi solução de ácido perclórico (0,1 mol L^{-1} ou 0,5 mol L^{-1}). Durante os experimentos de voltametria cíclica e antes dos experimentos de espectroscopia SFG, borbulhou-se argônio continuamente nas soluções eletrolíticas para remover o oxigênio dissolvido.

Antes de iniciar os experimentos de adsorção e oxidação de etanol sobre o eletrodo de platina, a célula eletroquímica foi lavada cuidadosamente com soluções oxidantes de KMnO_4/KOH e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ para eliminar traços de contaminação orgânica. Brevemente, o procedimento de lavagem consistiu de cinco etapas. Na primeira etapa, a célula foi mantida imersa em uma solução de KMnO_4/KOH por aproximadamente vinte e quatro horas. A seguir, o segundo passo foi lavar o sistema com água Milli-Q em abundância para retirar os resíduos da solução utilizada na etapa anterior. Posteriormente, na terceira etapa, a célula foi mantida imersa em uma solução de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ por cerca de uma hora. Então, na quarta-etapa, a célula foi lavada novamente com água Milli-Q em abundância. E finalmente, o quinto passo foi manter a célula em banho-maria a 100 °C por aproximadamente uma hora.

Os eletrodos de trabalho, discos de Pt(111), Pt(100), Pt(110) e Pt policristalina, foram polidos mecanicamente. Pastas de diamante com grãos de 9 μm até 1 μm foram usadas para

obter um acabamento especular. Depois do polimento, os eletrodos foram limpos quimicamente com uma mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (1:1 em volume). Antes de cada experimento, a superfície do eletrodo de trabalho foi preparada rigorosamente segundo o procedimento descrito por Kibler *et al.*⁴⁷ Mais especificamente, o eletrodo foi aquecido em uma chama de butano/oxigênio (ou hidrogênio/oxigênio) por 20 minutos, resfriado até a temperatura ambiente sob atmosfera inerte (argônio ou nitrogênio) e, em seguida, protegido por uma gota de água Milli-Q para evitar vestígios de contaminação antes de ser transferido para a célula eletroquímica. O eletrodo de trabalho foi introduzido na célula eletroquímica contendo solução de etanol $0 \text{ mol L}^{-1} - 1 \text{ mol L}^{-1} + \text{HClO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (ou $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em potencial de circuito aberto e, na seqüência, foi polarizado em 0,05 V. Depois deste procedimento, experimentos de voltametria cíclica (primeira varredura de potencial) ou de espectroscopia SFG (primeira série de saltos de potencial crescente) foram realizados entre 0,05 V e 0,90 V *vs.* ERH (no caso dos monocristais) ou entre 0,05 V e 1,45 V *vs.* ERH (no caso do policristal). Particularmente no caso dos monocristais, o limite superior da faixa de potencial de trabalho (0,90 V) foi determinado em função do potencial de formação de óxidos irreversíveis (acima de 0,90 V), que ocasionam a desordem indesejável do arranjo atômico superficial.⁵⁰

Espectros SFG da interface etanol/Pt em meio de ácido perclórico foram tomados na região de número de onda compreendida entre 1000 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} , de 0,05 V até 0,90 V *vs.* EHR (saltos de 0,05 V), com um atraso de cerca de um minuto após a seleção de cada potencial. Durante a aquisição dos espectros, o eletrodo de platina foi pressionado contra o prisma (ou contra a janela) de CaF_2 para minimizar a absorção do feixe infravermelho pelo filme de solução eletrolítica. Os sinais SFG da interface etanol/Pt foram normalizados pelo sinal não-ressonante de um cristal de quartzo ou de ZnS (referência). No estudo do efeito da concentração do álcool no mecanismo da eletro-oxidação de etanol/Pt (resultados apresentados e discutidos na seção 4.2.3), os espectros SFG normalizados foram ajustados segundo o modelo Lorentziano padrão (Eq. 2.42). Em geral, quatro sinais ressonantes diferentes em torno de 1980 cm^{-1} , 2050 cm^{-1} ,

2250 cm^{-1} e 2040 cm^{-1} foram observados (regiões I, II, III e IV da Figura 4 - 3). A ocorrência destes sinais depende da concentração de etanol e do potencial aplicado. Em todas as concentrações, não foi possível ajustar corretamente os espectros obtidos em 0,05 V, 0,10 V e 0,15 V porque a banda larga em torno de 2250 cm^{-1} induziu ao cálculo de parâmetros com erros absurdos. Os espectros obtidos no intervalo de potencial entre 0,20 V e 0,60 V foram ajustados com uma contribuição não ressonante e duas ou três contribuições ressonantes, dependendo da concentração do álcool. Para exemplificar o ajuste das curvas obtidas experimentalmente, a Figura 4 - 1 apresenta um espectro SFG da interface etanol 0,1 mol L^{-1} /Pt(110) em 0,35 V (linha vermelha) e o ajuste do espectro segundo a Eq. 2.42 (linha azul) quando se considera uma (A), duas (B) ou três (C) ressonâncias. Neste espectro, a presença de uma banda em torno de 2040 cm^{-1} é evidente. Entretanto, considerando apenas esta ressonância, não foi possível ajustar adequadamente o espectro, como pode ser visto na Figura 4 - 1A. O melhor ajuste foi alcançado considerando-se 3 ressonâncias em torno de 1980 cm^{-1} , 2040 cm^{-1} e 2250 cm^{-1} (Figura 4 - 1C). Em geral, os parâmetros físicos dos ajustes das ressonâncias próximas de 1980 cm^{-1} e 2250 cm^{-1} não foram precisos porque estas ressonâncias são pouco intensas comparadas ao sinal de fundo. Assim, estes parâmetros não serão explorados neste trabalho.

Figura 4 - 1. Espectro SFG da interface etanol 0,1 mol L⁻¹ em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹/Pt(110) em 0,35 V *vs.* ERH (linha vermelha) e ajuste do espectro segundo a Eq. 2.42 (linha azul) quando se considera uma (A), duas (B) ou três (C) ressonâncias. As flechas pretas indicam as ressonâncias incluídas nos ajustes.

4.2.2 Adsorção e oxidação de etanol sobre Pt(*hkl*)

As séries de espectros (de 1820 cm⁻¹ até 2325 cm⁻¹) tomadas durante a adsorção e a oxidação de etanol 0,1 mol L⁻¹ em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ sobre Pt(111), Pt(100) e Pt(110) são mostradas na Figura 4 - 2. Os espectros SFG foram registrados durante a primeira série de saltos de potencial crescente. O potencial variou entre 0,05 V e 0,80 V. Em geral, dois picos em comum são observados nos diferentes sistemas: (i) em potenciais tão baixos quanto 0,10 V – 0,15 V, nota-se o aparecimento de uma ressonância larga em aproximadamente 1980 cm⁻¹; (ii)

adicionalmente, em 0,20 V – 0,30 V, observa-se o surgimento de uma banda estreita entre 2020 cm^{-1} e 2040 cm^{-1} . Em todos os sistemas, a intensidade destas ressonâncias varia com o potencial. Em 0,70 V – 0,80 V, as ressonâncias desaparecem, indicando que as espécies adsorvidas foram oxidadas antes desta faixa de potencial.

Figura 4 - 2. Espectros SFG referentes à adsorção e oxidação de etanol 0,1 mol L⁻¹ em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ sobre Pt(111) (A), Pt(100) (B) e Pt(110) (C) como função do potencial aplicado (os espectros estão deslocados ao longo do eixo y para clarificar).

Embora as séries de espectros mostradas na Figura 4 - 2 apresentem algumas semelhanças (bandas similares e evolução das bandas com o potencial), nota-se que a intensidade dos picos é relativamente diferente nos três sistemas. Os espectros da interface etanol/Pt(110) apresentam bandas mais intensas em relação aos espectros das interfaces etanol/Pt(111) e etanol/Pt(100). Desta maneira, a reação de adsorção e eletro-oxidação de etanol sobre platina demonstra ser sensível à estrutura atômica superficial do catalisador.

As bandas observadas entre 1980 cm^{-1} e 2040 cm^{-1} foram relatadas previamente e são atribuídas ao estiramento C-O de espécies CO adsorvidas sobre a superfície de platina.^{40, 53, 55, 65} Como os espectros da interface etanol/Pt(110) apresentam picos de CO relativamente mais intensos (Figura 4 - 2), a superfície de Pt(110) é a mais efetiva na quebra da ligação C-C durante a oxidação de etanol. A reatividade superior em relação às demais faces pode estar associada à maior densidade de átomos superficiais menos coordenados aos átomos vizinhos da face (110)⁶⁷ (ver Figura 3 - 4).

Visto que a Pt(110) mostrou-se mais reativa para a oxidação de etanol em relação à Pt(111) e à Pt(100), nós nos concentramos nesta face cristalográfica. Além de explorarmos com maior profundidade a série de espectros SFG da interface etanol $0,1\text{ mol L}^{-1}$ /Pt(110), também investigamos na região de número de onda de 1820 cm^{-1} até 2325 cm^{-1} o efeito da concentração do álcool no mecanismo da reação de adsorção e oxidação de etanol sobre Pt(110). Os resultados obtidos nestes estudos serão apresentados e discutidos na seção a seguir.

4.2.3 Efeito da concentração de etanol no mecanismo da reação

A Figura 4 - 2C mostra um conjunto de espectros SFG da interface etanol $0,1\text{ mol L}^{-1}$ /Pt(110) em HClO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ como função do potencial. Em particular, os espectros SFG obtidos em 0,05 V e 0,20 V são apresentados na Figura 4 - 3. Nestes espectros, observam-se claramente quatro bandas diferentes em torno de 1980 cm^{-1} , 2050 cm^{-1} , 2250 cm^{-1} e 2040 cm^{-1} , correspondentes às regiões I, II, III e IV, respectivamente. Nota-se na Figura 4 - 2C que a intensidade das bandas II e III decresce com o aumento do potencial. A banda IV começa a aparecer em torno de 0,20 V. A intensidade desta banda aumenta até 0,30 V e, então, começa a diminuir. Não há mais sinal SFG em 0,70 V, indicando que todas as espécies inicialmente adsorvidas sobre a superfície da platina foram oxidadas antes deste potencial. As ressonâncias observadas foram atribuídas ao estiramento da vibração C-O de espécies CO adsorvidas em

diferentes domínios da superfície da Pt(110) (bandas I e IV), à Pt-H (banda II) e aos modos de estiramento de prótons hidratados (banda III), como será discutido em detalhes posteriormente.

Figura 4 - 3. Espectros SFG de etanol 0,1 mol L⁻¹ em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ sobre Pt(110) obtidos em 0,05 V e 0,20 V (os espectros estão deslocados ao longo do eixo y para clarificar). As regiões I, II, III e IV indicam quatro ressonâncias diferentes em torno de 1980 cm⁻¹, 2050 cm⁻¹, 2250 cm⁻¹ e 2040 cm⁻¹ observadas durante o experimento.

A Figura 4 - 4 mostra a evolução da densidade de corrente eletroquímica na oxidação de etanol 0,1 mol L⁻¹ em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ sobre Pt(110) e a variação dos parâmetros físicos dos ajustes da ressonância IV (área do pico, número de onda, largura do pico à meia-altura e amplitude da banda), apresentada nos espectros da Figura 4 - 2C, como função do potencial. A área do pico foi determinada por meio da relação $\frac{A^2}{\Gamma}$, onde A é a amplitude da banda e Γ é a largura do pico à meia-altura. O erro da área do pico foi calculado utilizando-se as regras de propagação de erros. ***

*** Multiplicação: $z \pm \Delta z = (x \pm \Delta x) \times (y \pm \Delta y) = (x \times y) \pm (x\Delta y + y\Delta x)$

Divisão: $z \pm \Delta z = \frac{x \pm \Delta x}{y \pm \Delta y} = \frac{x}{y} \pm \frac{1}{y^2} (x\Delta y + y\Delta x)$

Figura 4 - 4. Voltamograma cíclico da oxidação de etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre Pt(110); velocidade de varredura = $0,01 \text{ V s}^{-1}$ (A) e parâmetros físicos dos ajustes teóricos (Eq. 2.42) da ressonância IV dos espectros SFG apresentados na Figura 4 - 2C: área do pico (B), número de onda do pico (C), largura da banda à meia-altura (D), amplitude da banda e amplitude do sinal não-ressonante do metal (NR) (E) em função do potencial. A linha preta tracejada em (C) representa $d\omega/dE$ atribuído ao efeito Stark para uma monocamada de CO ($\theta = 1$). (F) Diferença entre a curva experimental (efeito do acoplamento dipolo-dipolo + efeito Stark) e a curva do efeito Stark (linha preta tracejada) em função do potencial. A linha vermelha tracejada divide as curvas apresentadas em duas regiões: região de pré-oxidação ($0,05 \text{ V} - 0,35 \text{ V}$) e região de oxidação ($0,35 \text{ V} - 0,90 \text{ V}$).

O voltamograma cíclico obtido durante o primeiro ciclo de varredura de potencial é apresentado na Figura 4 - 4A. A oxidação de etanol inicia em torno de $0,30 \text{ V} - 0,35 \text{ V}$ e alcança um máximo em $\sim 0,78 \text{ V}$. Assim, a varredura positiva de potencial pode ser dividida em duas regiões distintas. Na região de potencial entre $0,05 \text{ V}$ e $0,35 \text{ V}$ tem-se a etapa de pré-oxidação e na região de potencial entre $0,35 \text{ V}$ e $0,90 \text{ V}$ tem-se a etapa de oxidação.

A área do pico (Figura 4 - 4B) aumenta até 0,30 V – 0,35 V e, então, começa a diminuir. O comportamento da área do pico depende do número de moléculas adsorvidas na superfície de platina. Deste modo, por um lado, à medida que o potencial aumenta na região de pré-oxidação, o número de moléculas adsorvidas aumenta. Por outro lado, na região de oxidação de CO, o número total de moléculas adsorvidas diminui com o aumento de potencial.

A variação do número de onda do pico de CO em função do potencial é apresentada na Figura 4 - 4C. Nota-se que a frequência do estiramento C-O aumenta abruptamente até 0,35 V, quando a camada de saturação é alcançada, e permanece quase constante acima deste potencial. Este comportamento não-linear não pode ser explicado apenas em termos de um efeito Stark eletroquímico. Como foi discutido anteriormente, à medida que o potencial aumenta na região de pré-oxidação, a cobertura de CO (θ) aumenta. Assim, regiões com alta cobertura local (ou ilhas de CO) são formadas. Como consequência, além do efeito Stark, que depende do campo elétrico e, portanto, do potencial aplicado, também o efeito de acoplamento dipolo-dipolo entre as moléculas de CO da ilha compacta^{68, 69} contribui para o acréscimo dos valores de número de onda. Já na região de oxidação (acima de 0,35 V), a cobertura de CO diminui gradualmente e a interação dipolar é enfraquecida. Deste modo, a soma dos dois efeitos, efeito Stark (+) e efeito da interação dipolar (-), resulta em uma frequência constante. A seguir, estes efeitos serão tentativamente separados. Para uma monocamada constante de CO ($\theta = 1$), a razão entre a variação do número de onda e a variação de potencial ($d\omega/dE$) atribuída ao efeito Stark é $30 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$.^{69, 70} Desta maneira, a diferença entre a curva experimental (efeito Stark + efeito da interação dipolar) e a curva relativa ao efeito Stark para uma monocamada constante de CO pode ser interpretada como a contribuição específica do efeito do acoplamento dipolo-dipolo entre as espécies CO adsorvidas (Figura 4 - 4F). Claramente, a Figura 4 - 4F mostra que o efeito do acoplamento dipolo-dipolo aumenta até 0,35 V e começa a diminuir depois deste potencial. Em 0,60 V, este efeito é praticamente desprezível. A mudança de comportamento em 0,35 V deve-se ao início da reação de oxidação do CO, como discutido acima. Ainda com base nesta tentativa, é

interessante notar que como não há praticamente efeito da interação dipolar em 0,60 V, neste potencial, a frequência observada na Figura 4 - 4C pode ser atribuída unicamente ao efeito Stark.

A variação da largura do pico de CO à meia-altura (Γ) em função do potencial é mostrada na Figura 4 - 4D. Observa-se que Γ diminui até 0,30 V – 0,35 V e começa a aumentar quando a oxidação de CO inicia. Em geral, a largura do pico depende da organização da camada de moléculas. Portanto, o comportamento observado resulta da ordem ou da desordem do arranjo das moléculas de CO induzida pela mudança de potencial. Na região de pré-oxidação, à medida que se aumenta o potencial, aumenta-se também o campo elétrico e os dipolos organizam-se. Como consequência, a ordem da camada de CO aumenta e Γ diminui. Por outro lado, com o início da oxidação (Figura 4 - 4B), a diminuição gradual da cobertura de CO induz à desordem da camada de moléculas adsorvidas e Γ aumenta. Recentemente, Lu *et al.*⁷¹ investigaram a oxidação de CO sobre platina e relataram um comportamento similar ao observado aqui. Eles concluíram que como a oxidação de CO ocorre pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood,^{72, 73} que produz sítios livres de platina, as vacâncias podem ser ocupadas ou não por outras espécies, provenientes do eletrólito ou da difusão de CO, e a camada de moléculas adsorvidas pode tornar-se desordenada. Em outro estudo, Vidal *et al.*⁷⁴ investigaram a oxidação de metanol sobre Pt(110)(1x2) e, contrariamente aos resultados de Lu *et al.*,⁷¹ encontraram que Γ é constante na região de pré-oxidação, diminui à medida que a oxidação de CO inicia, e, então, permanece constante. Eles atribuíram este comportamento à formação de um arranjo mais ordenado da camada adsorvida de CO depois do início da oxidação, e concluíram que a oxidação de CO deve ocorrer na borda da camada densa adsorvida. Desta maneira, na região de oxidação, a densidade de moléculas na camada de CO permanece a mesma (com uma área reduzida) e, conseqüentemente, a organização da camada adsorvida é constante. Entretanto, é interessante notar que os resultados apresentados no presente trabalho concordam com os resultados da oxidação de metanol sobre Pt(110)(1x1) relatados por Vidal⁷⁵. Ele observou que a largura do pico

de CO em torno de 2050 cm^{-1} diminui na região de pré-oxidação e aumenta gradualmente à medida que o CO adsorvido é oxidado. Neste sentido, é possível supor que no intervalo de potencial descrito ($0,20\text{ V} - 0,60\text{ V}$), as medidas experimentais do presente trabalho foram realizadas sobre a superfície de Pt(110) não-reconstruída (1x1).

Os parâmetros físicos do ajuste da ressonância IV, discutidos acima, são coerentes e concordam com o respectivo voltamograma cíclico. Resumidamente, na região de pré-oxidação (abaixo de $0,35\text{ V}$), a cobertura de CO aumenta à medida que o potencial aumenta e, conseqüentemente, tanto o efeito de acoplamento dipolo-dipolo entre as moléculas de CO adsorvidas quanto a ordem da camada de CO aumentam. Por outro lado, na região de oxidação de CO (acima de $0,30\text{ V} - 0,35\text{ V}$), o número total de moléculas adsorvidas diminui gradativamente e o efeito da interação dipolar é enfraquecido. Ainda nesta região de potencial, a desordem da camada adsorvida de CO aumenta, indicando que a reação de oxidação não ocorre na borda, mas na camada densa de CO.

As amplitudes dos sinais ressonante (adsorbato) e não-ressonante (metal) são mostradas na Figura 4 - 4E. A amplitude do sinal ressonante é praticamente constante na região de pré-oxidação, apesar de aumentar discretamente entre $0,05\text{ V}$ e $0,35\text{ V}$, e diminui à medida que a oxidação de CO inicia. Já a amplitude do sinal não-ressonante permanece constante ao longo da varredura de potencial. Comparando-se os parâmetros ressonante e não-ressonante, a razão entre a amplitude do sinal ressonante e a amplitude do sinal não-ressonante é aproximadamente 40. Portanto, neste caso, pode-se inferir que o sinal não-ressonante não desempenha um papel significativo na medida do sinal SFG. Assim, o sinal SFG é devido majoritariamente à contribuição ressonante dos adsorbatos. De fato, no caso da platina, um sinal não-ressonante fraco é esperado visto que não há transição eletrônica interbanda no comprimento de onda visível empregado no presente trabalho ($532\text{ nm} = 2,33\text{ eV}$). Ao contrário, no caso de outros metais, como o ouro e o cobre, estas transições ocorrem. Desta forma, o sinal não-ressonante é mais importante e interfere com o sinal ressonante do adsorbato.²⁷

Os espectros das interfaces etanol 0,001 mol L⁻¹, 0,01 mol L⁻¹, 0,1 mol L⁻¹ e 1 mol L⁻¹ em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ sobre Pt(110) obtidos em 0,05 V da primeira série de saltos de potencial crescente são mostrados na Figura 4 - 5A – E. Os espectros SFG podem ser correlacionados com os respectivos voltamogramas cíclicos (apresentados no lado esquerdo da Figura 4 - 5) obtidos durante o primeiro ciclo de varredura de potencial.

Na ausência de etanol em solução (Figura 4 - 5A), o voltamograma cíclico de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ sobre Pt(110) apresenta um pico de corrente anódica e outro pico de corrente catódica em 0,15 V, que se referem à dessorção e adsorção do hidrogênio, respectivamente. Na presença de etanol (Figura 4 - 5B – E), dois picos são observados na varredura positiva: um pico em 0,17 V – 0,33 V (detalhes da Figura 4 - 5C – E) e outro mais pronunciado próximo de 0,70 V – 0,79 V. O pico menos intenso é associado à oxidação do hidrogênio originário da desidrogenação do etanol durante a adsorção dissociativa sobre eletrodos de platina,⁷⁶ enquanto que o pico mais intenso é atribuído à corrente máxima de oxidação do etanol, que inicia em torno de 0,30 V – 0,40 V. Nota-se que o pico de oxidação do hidrogênio vindo da desidrogenação do álcool ocorre em potenciais mais baixos à medida que a concentração de etanol aumenta. Isto pode ser uma indicação de que em baixos potenciais o número de moléculas de etanol que se adsorvem dissociativamente sobre a superfície de platina, inicialmente coberta por hidrogênio e outras espécies provenientes da solução de etanol, é relativamente maior à medida que a concentração do álcool aumenta. Este argumento concorda com os espectros SFG, como será discutido a seguir.

Figura 4 - 5. Voltamogramas cíclicos e espectros SFG (0,05 V *vs.* ERH) de etanol 0 mol L⁻¹ (A), 0,001 mol L⁻¹ (B), 0,01 mol L⁻¹ (C), 0,1 mol L⁻¹ (D) e 1 mol L⁻¹ (E) em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ sobre Pt(110). Os voltamogramas cíclicos foram registrados à velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹. Os detalhes apresentados em (C), (D) e (E) evidenciam o pico de oxidação do hidrogênio proveniente da desidrogenação do álcool. A linha tracejada vermelha (entre A e B) indica o deslocamento (~ 80 cm⁻¹) da frequência de vibração do hidrogênio na presença de etanol em solução.

Em geral, os espectros mostrados na Figura 4 - 5 apresentam duas ou três ressonâncias (em torno de 1770 – 1980 cm⁻¹, 2050 cm⁻¹ e 2250 cm⁻¹), dependendo da concentração da solução de etanol. Na ausência de etanol, observa-se uma única ressonância em 1770 cm⁻¹. Este sinal foi evidenciado previamente por Peremans e Tadjeddine, e é atribuído à vibração Pt-H.¹⁶ Na presença de etanol, duas ressonâncias, em aproximadamente 1980 cm⁻¹ e 2050 cm⁻¹, são observadas. À medida que a concentração do etanol aumenta, a intensidade da ressonância próxima de 1980 cm⁻¹ aumenta. Deste modo, é provável que este sinal esteja associado à vibração do estiramento C≡O das moléculas de CO adsorvidas sobre platina em 0,05 V. Por outro lado, a intensidade da ressonância em torno de 2050 cm⁻¹ diminui gradativamente com o aumento da

concentração da solução de etanol. Esta ressonância pode estar associada ao hidrogênio proveniente da redução de prótons, que é substituído por moléculas de CO à medida que a concentração do álcool aumenta. Neste caso, a frequência de ressonância do sinal Pt-H apresenta um deslocamento pronunciado de 80 cm^{-1} , como indicado pela linha tracejada vermelha na Figura 4 - 5A, B. Este deslocamento, ocasionado pela presença do álcool, pode ser explicado pelo enfraquecimento das ligações hidrogênio entre as espécies hidrogênio adsorvidas em sítios apicais e as moléculas de água na dupla camada elétrica.¹⁶ Assim sendo, as interações platina – hidrogênio tornam-se mais fortes na presença de etanol e, portanto, as espécies hidrogênio adsorvidas passam a ser mais estáveis. Finalmente, a intensidade da banda larga em torno de 2250 cm^{-1} não apresenta uma tendência em função do aumento da concentração da solução de etanol. Esta banda foi investigada previamente em detalhes em um estudo da interface metanol – Pt(110) em meio ácido e é atribuída ao modo do estiramento de prótons hidratados.⁷⁵

O emprego de superfícies-modelo é comum em estudos fundamentais do mecanismo de reações eletroquímicas. Geralmente, as superfícies-modelo utilizadas são monocristais metálicos altamente organizados. Neste caso, o processo de preparação da superfície, em particular, é determinante para a morfologia e, portanto, para a reatividade do eletrodo. Um dos métodos freqüentemente usados para preparar a superfície de monocristais metálicos consiste de duas etapas: uma etapa de aquecimento em chama e uma etapa de resfriamento em atmosfera controlada.⁴⁴ É interessante notar que a morfologia da superfície é extremamente sensível à atmosfera de resfriamento. Kibler *et al.*⁴⁷ demonstraram que o resfriamento do eletrodo sob atmosfera inerte gera uma superfície reconstruída. Por outro lado, o resfriamento sob atmosfera redutora de H_2 ou CO produz uma superfície não-reconstruída. A estabilidade da superfície reconstruída é outro assunto interessante. Chang e Weaver investigaram a interface CO/Pt(110) em meio aquoso.⁶⁹ Eles observaram que a presença de moléculas de água co-adsorvidas sobre Pt(110)(1x2) (superfície reconstruída) em um meio eletroquímico induz à formação de ilhas de CO, resultado da característica hidrofóbica do monóxido de carbono. Além disso, Chang e

Weaver notaram que estas ilhas com alta cobertura local tornam o arranjo atômico da superfície de platina instável e ocasionam a perda da reconstrução superficial [transição $(1 \times 2) \rightarrow (1 \times 1)$].⁶⁹ Ao contrário destes resultados, estudos de raios-X *in situ* mostram que mesmo à cobertura de saturação a adsorção de moléculas de CO sobre Pt(110)(1x2) em meio aquoso não causa a transição $(1 \times 2) \rightarrow (1 \times 1)$.⁴⁸ Portanto, não existe um consenso com relação às modificações estruturais da Pt(110) na presença de moléculas de CO adsorvidas em meio aquoso.

Como discutido anteriormente, para todas as concentrações de etanol investigadas no presente trabalho ($0,001 \text{ mol L}^{-1} - 1 \text{ mol L}^{-1}$), há formação de espécies CO_{ad} provenientes da adsorção dissociativa de etanol sobre Pt(110) em potenciais tão baixos quanto 0,05 V (Figura 4 - 5). Visto que o eletrodo de platina foi aquecido em chama de butano/oxigênio e resfriado em atmosfera de argônio antes de entrar em contato com a solução de etanol, os experimentos de SFG foram iniciados sistematicamente com uma superfície reconstruída de Pt(110). Assim, surge a questão: como consequência da adsorção de espécies CO em meio aquoso, teria o eletrodo de Pt(110)(1x2) perdido a reconstrução superficial já em 0,05 V? A seguir, espectros SFG da interface etanol/Pt(110) tomados em 0,05 V da primeira e da segunda série de saltos de potencial, obtidos originalmente para estudar a reprodutibilidade dos experimentos, serão usados para clarificar esta questão relacionada à morfologia da superfície.

A Figura 4 - 6A – E apresenta espectros da interface etanol $0 \text{ mol L}^{-1} - 1 \text{ mol L}^{-1} + \text{HClO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ /Pt(110) em 0,05 V do primeiro e do segundo ciclos de potencial. Adicionalmente, uma seleção de espectros SFG da interface etanol $0 \text{ mol L}^{-1} - 1 \text{ mol L}^{-1}$ /Pt(110) em meio ácido obtidos na faixa de potencial entre 0,10 V e 0,50 V durante a primeira série de saltos de potencial crescente são apresentados no lado esquerdo da Figura 4 - 6 (Figura 4 - 6a - e).

Figura 4 - 6. Espectros SFG da interface etanol/Pt(110) em HClO_4 0,1 mol L^{-1} . Espectros de etanol 0 mol L^{-1} (A), 0,001 mol L^{-1} (B), 0,01 mol L^{-1} (C), 0,1 mol L^{-1} (D) e 1 mol L^{-1} (E) em 0,05 V *vs.* ERH da primeira (círculos cheios) e da segunda (círculos vazios) série de saltos de potencial. Espectros de etanol 0 mol L^{-1} (a), 0,001 mol L^{-1} (b), 0,01 mol L^{-1} (c), 0,1 mol L^{-1} (d) e 1 mol L^{-1} (e) nos potenciais indicados (primeira série de saltos de potencial).

Os espectros obtidos em 0,05 V do primeiro e do segundo ciclo de potencial são idênticos na ausência de etanol (Figura 4 - 6A) e relativamente diferentes na presença do álcool (Figura 4 - 6B – E). Comparando-se os espectros obtidos no primeiro e no segundo ciclo de potencial, nota-se que no segundo ciclo a intensidade da ressonância Pt-H ($\sim 2050 \text{ cm}^{-1}$) diminui para a solução de etanol 0,001 mol L^{-1} e desaparece completamente para as soluções de etanol 0,01 mol L^{-1} – 1 mol L^{-1} . Analisando-se atentamente os espectros apresentados na Figura 4 - 6a – e, observa-se que na ausência de etanol a intensidade da ressonância Pt-H ($\sim 1970 \text{ cm}^{-1}$) diminui a partir de 0,10 V. Na presença do álcool, a banda de CO em torno de 2040 cm^{-1} começa a aparecer acima de 0,15 V para as soluções de etanol 0,01 mol L^{-1} – 1 mol L^{-1} , enquanto não há

evidência desta banda para a solução de etanol $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ (mesmo em potenciais tão altos quanto $0,50 \text{ V}$, como pode ser observado na Figura 4 - 6b).

Com base nos resultados apresentados acima, pode-se inferir que na presença de etanol há uma modificação estrutural da superfície original do eletrodo $[\text{Pt}(110)(1 \times 2)]$ entre o primeiro e o segundo ciclo de potencial. A extensão desta modificação parece depender da concentração da solução de etanol. Mas, de maneira geral, a mudança estrutural bloqueia os sítios de adsorção do hidrogênio (como evidenciado nos espectros obtidos em $0,05 \text{ V}$ da segunda varredura de potencial). Certamente, esta mudança não ocorre em $0,05 \text{ V}$. Neste caso, os espectros obtidos em $0,05 \text{ V}$ (do primeiro e do segundo ciclo de potencial) seriam idênticos. Provavelmente, a co-adsorção de hidrogênio e CO no início do primeiro ciclo é estável e impede a formação de ilhas compactas de CO. Porém, à medida que o potencial aumenta, a cobertura de CO aumenta e, ao mesmo tempo, o recobrimento de hidrogênio diminui, até a dessorção “total” em $0,15 \text{ V}$ [verificar o voltamograma de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre $\text{Pt}(110)$ na Figura 4 - 5A e os espectros SFG na Figura 4 - 6a]. Desta maneira, a transição $(1 \times 2) \rightarrow (1 \times 1)$ deve ocorrer após a dessorção do hidrogênio. Nesta região de potencial, a co-adsorção de água e espécies CO_{ad} pode induzir à formação de domínios com alta cobertura local de CO e, como consequência, regiões com estrutura superficial (1×1) , mais favorável energeticamente neste caso, podem ser formadas, como foi proposto por Chang e Weaver.⁶⁹ Em harmonia com a discussão anterior, justamente acima de $0,15 \text{ V}$, os espectros de etanol $0,01 \text{ mol L}^{-1} - 1 \text{ mol L}^{-1}$ apresentam uma ressonância $\text{C}\equiv\text{O}$ de frequência mais alta ($\sim 2040 \text{ cm}^{-1}$), em virtude do aumento da interação dipolar entre as moléculas de CO adsorvidas em regiões densas.

O modelo de bolas proposto por Gritsch et al.⁷⁷ [fundamentado em estudos da interface CO/ $\text{Pt}(110)$ por STM] (Figura 4 - 7) apresenta o arranjo atômico da superfície de $\text{Pt}(110)$ reconstruída (A) e não-reconstruída (B). Os átomos de platina nomeados 1, 2 e 3 têm número de coordenação 7, 9 e 11, respectivamente. Segundo o modelo, quando a transição estrutural $(1 \times 2) \rightarrow (1 \times 1)$ ocorre, as regiões com arranjo superficial (1×1) deixam de apresentar átomos com

número de coordenação 9, presentes na superfície (1x2), mas continuam apresentando os outros. Admitindo-se que em 0,05 V do primeiro ciclo de potencial o hidrogênio adsorva-se sobre átomos com número de coordenação 9, este modelo de bolas suporta a idéia de que os sítios de platina inicialmente ligados ao hidrogênio sejam completamente “bloqueados” no segundo ciclo dependendo da extensão da perda de reconstrução superficial. Por outro lado, deve-se considerar que as moléculas de CO estejam adsorvidas sobre átomos com número de coordenação 7 para que a formação de ilhas de CO desestabilize localmente a estrutura (1x2) e a transição estrutural ocorra, como foi sugerido anteriormente. Esta consideração é razoável visto que a transferência de carga para o orbital 2π da molécula de CO é mais efetiva nos átomos com número de coordenação 7.⁷⁸ Conseqüentemente, estes átomos são mais reativos que os átomos com número de coordenação 11 (que também continuam presentes na estrutura não-reconstruída). Desta forma, é mais provável que as moléculas de CO adsorvam-se sobre os átomos com número de coordenação 7. Assim sendo, o modelo de bolas sugerido por Gritsch *et al.*⁷⁷ apóia inteiramente a interpretação dos resultados deste trabalho (parágrafos anteriores).

Figura 4 - 7. Modelo de bolas baseado em estudos de CO sobre Pt(110) por STM.⁷⁷ X representa as moléculas de CO adsorvidas sobre uma superfície de Pt(110) reconstruída (A) e não-reconstruída (B). Os átomos de platina nomeados 1, 2 e 3 tem número de coordenação 7, 9 e 11, respectivamente.

A Figura 4 - 8 mostra o número de onda do centro da banda IV (apresentada na Figura 4 - 2C e Figura 4 - 3) das curvas de SFG das interfaces etanol 0,01 mol L⁻¹ – 1 mol L⁻¹/Pt(110) em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ como função do potencial. O número de onda do centro das bandas foi

calculado por ajustes teóricos (Eq. 2.42). Nota-se que à medida que a concentração de etanol aumenta, o número de onda do centro da banda IV aumenta e, portanto, a densidade das ilhas compactas de CO_{ad} torna-se maior. Esta evidência comprova que a extensão da perda de reconstrução superficial depende da concentração de etanol. Assim, decisivamente, a diferença de comportamento entre a interface $0,001 \text{ mol L}^{-1}/\text{Pt}(110)$ e as interfaces etanol $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ – $1 \text{ mol L}^{-1}/\text{Pt}(110)$ frente à adsorção de hidrogênio (banda em $\sim 2050 \text{ cm}^{-1}$ apresentadas na Figura 4 - 6B - E) em $0,05 \text{ V}$ do segundo ciclo de potencial deve-se aos diferentes alcances da perda de reconstrução superficial do eletrodo de platina, que é mais importante na presença de soluções mais concentradas de etanol. Coerentemente, os espectros da interface etanol $0,001 \text{ mol L}^{-1}/\text{Pt}(110)$ mostrados na Figura 4 - 6b apresentam apenas o sinal CO de frequência mais baixa (1980 cm^{-1}) durante o primeiro ciclo de potencial. Esta evidência indica que a cobertura de CO é mais baixa e as moléculas estão mais homoganeamente distribuídas sobre a superfície de platina nesta concentração de álcool. Portanto, a perda de reconstrução superficial é menos significativa.

Figura 4 - 8. Número de onda do centro da banda IV (indicada na Figura 4 - 3) das curvas de SFG da interface etanol $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 1 mol L^{-1} – $\text{Pt}(110)$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O número de onda do centro das bandas foi calculado por ajustes teóricos (Eq. 2.42).

Com base na discussão anterior, pode-se concluir que na ausência de etanol em solução a superfície de Pt(110)(1x2) permanece reconstruída ao longo da varredura positiva de potencial (0,05 V – 0,90 V). Por outro lado, a presença do álcool induz à transição (1x2) $\rightarrow$ (1x1). A extensão da perda de reconstrução superficial depende da concentração de etanol na solução e, intrinsecamente, da cobertura de CO, em contraste com o trabalho de Marković *et al.*⁴⁸ A perda de reconstrução superficial é relativamente maior à medida que a concentração de etanol na solução aumenta. Adicionalmente, conclui-se que o sinal SFG II (Figura 4 - 3) é devido à vibração do estiramento Pt-H de espécies hidrogênio ligadas linearmente à superfície de Pt (110)(1x2). Os sinais I e IV são relacionados à vibração do estiramento C $\equiv$ O de espécies CO adsorvidas linearmente sobre domínios de Pt(110) reconstruída (baixa cobertura de CO e distribuição homogênea das moléculas adsorvidas) e sobre regiões de Pt(110) não-reconstruída (camadas densas de CO), respectivamente. Não se observa a presença de CO ligado em ponte (mesmo em baixas coberturas de CO), em contraste com os resultados de um estudo da oxidação de CO sobre Pt(110) relatados recentemente por Pastor *et al.*⁷⁹ Logo, esta diferença de comportamento demonstra que a interação platina-CO é diferente na presença de etanol.

A seguir, os sinais SFG das bandas referentes ao estiramento C $\equiv$ O de espécies CO ligadas linearmente à superfície de Pt(110) serão utilizados para prever a evolução global da reação de oxidação de etanol sobre Pt(110) em função da concentração do álcool na solução de trabalho. Evidentemente, as medidas de SFG não fornecem informações sobre os produtos finais da reação. Desta forma, o que se segue é uma interpretação baseada em dados específicos da interface.

Figura 4 - 9. Espectros SFG da interface etanol ($0,001 \text{ mol L}^{-1} - 1 \text{ mol L}^{-1}$) + HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ /Pt(110) em $0,60 \text{ V}$ (os espectros estão deslocados ao longo do eixo y para clarificar). Os detalhes mostram os espectros da interface etanol $0,001$ e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ /Pt(110) aumentados 50 vezes.

A Figura 4 - 9 apresenta espectros SFG da interface etanol $0,001 \text{ mol L}^{-1} - 1 \text{ mol L}^{-1}$ /Pt(110) em meio ácido obtidos em $0,60 \text{ V}$ da primeira varredura de potencial. Nota-se que à medida que a concentração do álcool aumenta a amplitude do sinal referente à vibração do estiramento $\text{C}\equiv\text{O}$ aumenta. Assim, a oxidação completa de CO a CO_2 ocorre em potenciais relativamente mais altos em função do aumento da concentração de etanol. Com base nestas evidências, nós sugerimos que o aumento da concentração do álcool favoreça um caminho paralelo de reação em $0,60 \text{ V}$. Esta proposição baseada nos sinais referentes à vibração do

estiramento $\text{C}\equiv\text{O}$ (específico da interface etanol/Pt(110) em meio ácido), obtidos em 0,60 V, estão em harmonia com estudos de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).⁸⁰ Recentemente, Camara e Iwasita⁸⁰ relataram que o mecanismo da reação de oxidação de etanol sobre platina policristalina depende da concentração do álcool. Eles observaram que ácido acético e CO_2 são formados em concentrações abaixo de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Acima desta concentração, não apenas ácido acético e CO_2 , mas também acetaldeído, são detectados. Ainda, acima de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, o acetaldeído é o principal produto formado. Visto que, por um lado, a água é a espécie doadora de oxigênio para o processo de oxidação dos adsorbatos e, por outro lado, a formação de acetaldeído independe de espécies oxigenadas, este efeito da concentração do álcool foi atribuído à limitação de sítios livres de platina para adsorver água (resultado do aumento da concentração de espécies em solução).

Em suma, a espectroscopia SFG fornece informações específicas sobre as transições vibracionais e eletrônicas da interface etanol/platina em meio ácido. Os espectros da interface etanol $0,001 \text{ mol L}^{-1} - 1 \text{ mol L}^{-1}$ /Pt(110) apresentam quatro sinais ressonantes no intervalo de número de onda entre 1820 cm^{-1} e 2325 cm^{-1} . Estes sinais são atribuídos à vibração do estiramento $\text{C}\equiv\text{O}$ de espécies CO_{ad} (1980 cm^{-1} e 2040 cm^{-1}), à Pt-H (2050 cm^{-1}) e a vibrações de prótons hidratados (2250 cm^{-1}) adsorvidos sobre a platina. Os ajustes teóricos da banda de CO (2040 cm^{-1}) presente nos espectros SFG das interfaces $0,01 \text{ mol L}^{-1} - 1 \text{ mol L}^{-1}$ /Pt(110) em meio ácido forneceram parâmetros relacionados à área do pico, número de onda, largura do pico à meia-altura e amplitude da banda, além da amplitude do sinal não-ressonante do metal. Estes parâmetros concordam inteiramente com os voltamogramas cíclicos registrados durante a primeira varredura de potencial.

Na presença de etanol em solução, hidrogênio e CO co-adsorvem estavelmente sobre Pt(110) na região de potencial entre 0,05 V e 0,15 V. O deslocamento da frequência da banda de Pt-H ($\omega_{\text{Pt-H/etanol} + \text{ácido perclórico}} - \omega_{\text{Pt-H/ácido perclórico}} \sim 80 \text{ cm}^{-1}$) evidencia o enfraquecimento das ligações hidrogênio entre o hidrogênio adsorvido e as moléculas de água na dupla camada elétrica. Após a

dessorção de hidrogênio (0,15 V), a formação de ilhas compactas de CO induz à perda da reconstrução superficial da Pt(110). A banda de CO com frequência mais baixa (1980 cm^{-1}) é atribuída à vibração de espécies CO adsorvidas sobre domínios de Pt(110)(1x2), enquanto a banda de CO com frequência mais alta (2040 cm^{-1}) é atribuída à vibração de espécies CO_{ad} altamente empacotadas sobre domínios de Pt(110)(1x1). Na ausência de etanol, a superfície permanece reconstruída ao longo da primeira varredura de potencial. Além das conclusões anteriores, concluiu-se que o caminho de reação que resulta na formação de CO_2 é menos favorecido com o aumento da concentração de etanol.

4.2.4 Evidências de um mecanismo de reação complexo

Nesta seção, o estudo experimental da adsorção e oxidação de etanol sobre Pt policristalina será apresentado. Ineditamente, investigamos aqui espectros SFG da interface etanol/Pt policristalina em meio ácido na extensa região de número de onda compreendida entre 1000 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} .

O voltamograma cíclico do eletrodo de Pt policristalina em solução de etanol $0,1\text{ mol L}^{-1}$ + HClO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ é mostrado na Figura 4 - 10. Na varredura positiva, a oxidação do etanol inicia-se em torno de $0,40\text{ V} - 0,50\text{ V}$ e os picos de corrente faradaica ocorrem em $0,90\text{ V}$ e $1,30\text{ V}$. Na varredura negativa, a corrente começa a aumentar em $\sim 0,90\text{ V}$, atinge um máximo em $0,65\text{ V}$ e, então, decresce até aproximadamente zero em $0,40\text{ V}$. O perfil voltamétrico apresentado na Figura 4 - 10 concorda com o observado previamente para a oxi-redução eletroquímica de etanol sobre platina policristalina em solução de ácido perclórico.⁵³

Figura 4 - 10. Voltamograma cíclico de um eletrodo de platina policristalina polido em HClO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ (linha pontilhada) e HClO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,1\text{ mol L}^{-1}$ (linha sólida); velocidade de varredura = $0,10\text{ V s}^{-1}$.

A Figura 4 - 11 mostra uma série de espectros SFG (de 1000 cm^{-1} até 3300 cm^{-1}) da interface etanol $0,1\text{ mol L}^{-1}$ /Pt policristalina em ácido perclórico $0,5\text{ mol L}^{-1}$ tomados em $0,50\text{ V vs. ERH}$, potencial relativo ao início da oxidação do etanol, como visto no voltamograma cíclico apresentado na Figura 4 - 10. Estes espectros foram obtidos em quatro experimentos diferentes e foram normalizados pelo espectro de infravermelho (tomado antes da amostra) registrado simultaneamente. Nos espectros mostrados na Figura 4 - 11, diferentes bandas associadas aos intermediários adsorvidos da reação de oxidação de etanol sobre platina em meio ácido são claramente evidenciadas. As bandas mais pronunciadas são observadas em: 1054 cm^{-1} , 1084 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 1165 cm^{-1} , 1212 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} , 1408 cm^{-1} , 1428 cm^{-1} , 1736 cm^{-1} e 2056 cm^{-1} . Também, nota-se uma banda larga entre 1475 cm^{-1} e 1625 cm^{-1} . Com base nos espectros tomados em outros potenciais (dados mostrados mais adiante na Figura 4 - 12), esta banda larga parece ser composta por duas bandas que se superpõem. Uma das bandas está centrada em 1496 cm^{-1} e a outra banda está centrada em 1546 cm^{-1} . O espectro de $2100\text{ cm}^{-1} - 3300\text{ cm}^{-1}$ é relativamente mais complexo. Neste espectro, nota-se a interferência de vários sinais. Entre eles, evidencia-se claramente uma banda larga (de 2650 cm^{-1} até 2900 cm^{-1}) centrada em 2750 cm^{-1} .

Dentre as bandas observadas nos espectros SFG apresentados na Figura 4 - 11, algumas foram relatadas em estudos anteriores:

- i. A banda em aproximadamente 1120 cm^{-1} é extensivamente relatada na literatura^{53, 60, 81, 82} e é atribuída ao estiramento assimétrico dos ânions perclorato em solução. No presente trabalho, porém, esta banda apresenta um comportamento atípico em função do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho (dados mostrados a seguir na Figura 4 - 12) comparado ao comportamento observado em outros estudos.⁸³ Mais especificamente, os espectros SFG mostram que a banda em torno de 1120 cm^{-1} está presente mesmo em potenciais tão baixos quanto $0,05\text{ V vs. ERH}$. Ainda, sua intensidade diminui com o aumento do potencial, em contraste com o que se espera para um ânion.⁸³ De fato, outra banda em 980 cm^{-1} , atribuída aos ânions perclorato adsorvidos, foi observada com o

auxílio da espectroscopia SFG.⁸⁴ Portanto, é provável que a banda em 1120 cm^{-1} esteja relacionada a outra espécie adsorvida. A identidade desta banda será investigada com maior profundidade mais adiante (com base nos dados dos reagentes isotopicamente marcados);

Figura 4 - 11. Espectros SFG da interface etanol $0,1\text{ mol L}^{-1}$ /Pt policristalina em HClO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$. Os espectros foram tomados em $0,50\text{ V vs. ERH}$ (primeira série de saltos de potencial) no intervalo de número de onda de 1000 cm^{-1} até 3300 cm^{-1} .

- ii. A banda em 1270 cm^{-1} refere-se à vibração do estiramento C-OH de um derivado de etanol terciário adsorvido, $(\text{Pt})_2=\text{COH-CH}_3$.⁶³ Propõe-se que esta espécie seja formada a partir da desidrogenação do derivado do álcool secundário adsorvido, embora não existam indícios da presença desta espécie em ambiente eletroquímico.⁶³

- iii. Em 1408 cm^{-1} , o pico estreito é associado ao acoplamento entre o estiramento C-O e a deformação O-H do ácido acético adsorvido sobre Pt, de acordo com resultados de infravermelho convencional;⁶⁶
- iv. A banda em $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ foi atribuída à vibração do estiramento C=O do grupo carbonila do acetaldeído e do ácido acético em solução;^{59, 85, 86}
- v. A banda intensa em 2056 cm^{-1} foi amplamente relatada na literatura^{55, 62, 65} e é atribuída à vibração do estiramento C $\equiv$ O de moléculas de monóxido de carbono ligadas linearmente à superfície de Pt;
- vi. A banda larga (de 2650 cm^{-1} até 2900 cm^{-1}) centrada em 2750 cm^{-1} refere-se à vibração do estiramento OH das moléculas de água na dupla camada elétrica, de acordo com resultados de SFG.^{70, 87} A frequência da vibração do estiramento OH das moléculas de água na dupla camada é relativamente diferente da frequência observada para a água líquida ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$).⁸⁸

Apesar do consenso com relação a algumas das bandas observadas previamente, ainda não existe uma concordância a respeito da atribuição da banda em 1428 cm^{-1} . Por um lado, a banda em 1428 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-O do η^2 -acetaldeído (em estudos de ultra-alto-vácuo, UHV)⁸⁹ e, por outro lado, ao estiramento simétrico do modo OCO do acetato coordenado por dois sítios à superfície de Pt.^{86, 90}

Além de confirmar a presença de algumas bandas observadas anteriormente por espectroscopia de infravermelho convencional, os espectros SFG fornecem as primeiras evidências de bandas nunca antes observadas em ambiente eletroquímico: 1054 cm^{-1} , 1084 cm^{-1} , 1165 cm^{-1} , 1212 cm^{-1} , 1496 cm^{-1} e 1546 cm^{-1} . Igualmente, o espectro tomado na região de 2100 cm^{-1} até 3300 cm^{-1} contém informações inéditas. As bandas observadas na região entre 1000 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} podem corresponder às vibrações de estiramentos C-OH,⁶⁴ C-C⁶⁴ e C-C-O^{89, 91} e às vibrações de deformações C-H^{64, 92, 93} de espécies adsorvidas. Já a banda

evidenciada em aproximadamente 1550 cm^{-1} condiz tanto com as vibrações de estiramentos $\text{C}=\text{O}$ de espécies carbonílica⁹⁴ quanto com as vibrações de deformações $\text{O}-\text{H}$ da água.⁹⁵ Por fim, as bandas observadas na região de 2400 cm^{-1} até 3300 cm^{-1} podem estar relacionadas às vibrações de estiramentos $\text{C}-\text{H}$ ^{19, 21, 63, 96} e $\text{O}-\text{H}$ ^{55, 70} de espécies adsorvidas. Desta maneira, existem diferentes possibilidades para a interpretação das bandas mencionadas acima. Assim sendo, com base nas informações apresentadas até aqui não é possível atribuir as diferentes bandas. Para obter informações complementares, seguimos explorando o nosso sistema: investigamos o desenvolvimento das bandas (relacionadas à interface etanol/Pt) como função do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho (de $0,05\text{ V}$ até $0,90\text{ V}$ vs. ERH), estudamos as interfaces acetaldeído/Pt, ácido acético/Pt, metanol/Pt em $0,05\text{ V}$ no intervalo de número de onda entre 1000 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} e, também, as interfaces $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ $0,1\text{ mol L}^{-1}$ + $\text{HClO}_4/\text{D}_2\text{O}$ $0,5\text{ mol L}^{-1}$ /Pt policristalina e HClO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ (solução eletrolítica pura)/Pt policristalina na região de número de onda de 1000 cm^{-1} até 3300 cm^{-1} . Estes estudos serão apresentados a seguir.

Estudo do efeito do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho no mecanismo da reação de eletro-oxidação de etanol em meio ácido

A Figura 4 - 12 apresenta uma série de espectros SFG da interface etanol 0,1 mol L⁻¹ + HClO₄ 0,5 mol L⁻¹ /Pt policristalina em função do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. Os espectros SFG foram tomados durante a primeira série de saltos de potencial crescente de 0,05 V até 0,90 V (saltos de 0,05 V) no intervalo de número de onda de 1000 cm⁻¹ até 3300 cm⁻¹.

Na região de 1000 cm⁻¹ até 1500 cm⁻¹, o espectro SFG tomado em 0,05 V mostra com maior clareza a presença de algumas bandas pouco evidentes nos espectros tomados em potenciais relativamente mais positivos (ver também o espectro SFG em 0,50 V *vs.* ERH mostrado na Figura 4 - 11). Especificamente na região de 1000 cm⁻¹ até 1440 cm⁻¹, as seguintes bandas SFG são observadas: 1030 cm⁻¹, 1056 cm⁻¹, 1084 cm⁻¹, 1122 cm⁻¹, 1168 cm⁻¹, 1214 cm⁻¹, 1270 cm⁻¹, 1288 cm⁻¹, 1330 cm⁻¹, 1348 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹, 1408 cm⁻¹ e 1432 cm⁻¹.

De uma maneira geral, nota-se na Figura 4 - 12 que a intensidade da maioria das bandas evidenciadas entre 1000 cm⁻¹ e 1800 cm⁻¹ e entre 2100 cm⁻¹ e 3300 cm⁻¹ diminui com o aumento do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho (desde 0,05 V até 0,90 V *vs.* ERH). Diferentemente, a intensidade da banda referente à vibração do estiramento C≡O das moléculas de CO ligadas linearmente à superfície de platina (~2050 cm⁻¹) aumenta gradualmente até 0,50 V e, então, diminui a partir deste potencial. Para a maior parte das bandas, o sinal SFG praticamente desaparece em 0,90 V. Curiosamente, a intensidade da banda em 1408 cm⁻¹ e das bandas entre 1445 cm⁻¹ e 1490 cm⁻¹ permanece constante com o aumento do potencial.

Figura 4 - 12. Espectros SFG ($1000\text{ cm}^{-1} - 3300\text{ cm}^{-1}$) da interface etanol $0,1\text{ mol L}^{-1}$ + HClO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ / Pt policristalina em função do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. Os potenciais estão indicados nos espectros. Na região de 1000 cm^{-1} até 1500 cm^{-1} , estão destacadas as bandas em: 1030 cm^{-1} (a), 1056 cm^{-1} (b), 1084 cm^{-1} (c), 1122 cm^{-1} (d), 1168 cm^{-1} (e), 1214 cm^{-1} (f), 1270 cm^{-1} (g), 1288 cm^{-1} (h), 1330 cm^{-1} (i), 1348 cm^{-1} (j), 1370 cm^{-1} (k), 1408 cm^{-1} (l) e 1432 cm^{-1} (m).

Neste ponto, surgem algumas perguntas interessantes: (i) Se observamos uma diminuição progressiva da intensidade da maior parte das bandas (detectadas no intervalo de 1000 cm^{-1} até 3300 cm^{-1}) em função do aumento do potencial (desde $0,05\text{ V}$ até $0,90\text{ V vs. ERH}$), por que a corrente faradaica aumenta significativamente apenas a partir de $0,50\text{ V}$ (ver voltamograma cíclico mostrado na Figura 4 - 10)? (ii) Como se explica a evolução da intensidade da maioria das bandas em função do aumento do potencial na região de oxidação (entre $0,50\text{ V}$ e $0,90\text{ V vs. ERH}$)? Nesta faixa de potencial, por que não se observa um equilíbrio dinâmico entre as espécies adsorvidas e as espécies em solução? (iii) As bandas estáveis em função do potencial (observadas em potenciais tão altos quanto $0,90\text{ V}$!!!) são decorrentes de transições vibracionais? Estas questões serão investigadas com maior profundidade ao longo desta seção.

Surpreendentemente, a maioria dos intermediários da reação de oxidação de etanol sobre platina em meio ácido é formada em $0,05\text{ V}$. Estes resultados mostram que a superfície de platina é altamente reativa, mesmo em potenciais tão baixos quanto $0,05\text{ V}$. No intervalo de potencial entre $0,05\text{ V}$ e $0,40\text{ V} - 0,50\text{ V}$, a diminuição da intensidade de alguns sinais SFG em função do aumento do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho (Figura 4 - 12) evidencia o consumo gradual de parte das espécies formadas em $0,05\text{ V}$. Contudo, nesta faixa de potencial, a variação pouco expressiva da corrente faradaica (Figura 4 - 10) mostra que as espécies consumidas não estão dando origem aos produtos finais da reação. Ao que tudo indica, à medida que o potencial aumenta, as espécies formadas em $0,05\text{ V}$ são parcialmente convertidas em outras espécies adsorvidas. De fato, até $0,50\text{ V}$, observa-se um aumento gradativo da intensidade da banda relacionada à vibração do estiramento $\text{C}\equiv\text{O}$ de espécies CO adsorvidas em sítios apicais. Deste modo, a camada de CO adsorvida pode ser formada à custa do consumo progressivo de parte das espécies formadas em $0,05\text{ V}$.

Em torno de $0,40\text{ V} - 0,50\text{ V}$, observa-se o início da corrente faradaica (Figura 4 - 10). Assim, a partir deste potencial, as espécies adsorvidas são removidas da superfície, dando origem aos produtos da reação. Em concordância com os nossos resultados, Wang *et al.*⁵⁸ demonstraram

com base nos dados obtidos por espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS) que a formação do acetaldeído proveniente da oxidação de etanol sobre platina em meio ácido inicia-se em 0,40 V *vs.* ERH, potencial de início da corrente faradaica (Figura 4 - 13). Além disso, eles observaram que o acetaldeído é produzido em uma larga faixa de potencial enquanto que o dióxido de carbono é produzido apenas na região de potencial compreendida entre 0,50 V e 0,90 V *vs.* ERH.⁵⁸

Figura 4 - 13. Voltamograma cíclico (a) e sinais de massa relativos à formação de dióxido de carbono, $m/z = 22$ (CO_2^{2+}) (b), de acetaldeído, $m/z = 29$ (COH^+) (c) e de CH_3^+ , $m/z = 15$ (d) durante a oxidação eletroquímica de etanol 0,1 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} sobre um eletrodo liso de platina policristalina. Velocidade de varredura = 0,01 V s^{-1} , temperatura ambiente. As setas indicam a direção da varredura de potencial. A linha pontilhada (a) indica o voltamograma da platina policristalina na solução eletrolítica suporte, H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} . Figura extraída do trabalho de Wang et al.⁵⁸

Em nossos estudos, não se observa um equilíbrio dinâmico entre as espécies adsorvidas e as espécies em solução. Era de se esperar que logo que as espécies adsorvidas fossem oxidadas (acima de 0,50 V), outras moléculas de etanol ocupassem os sítios vagos. Assim sendo, a reação continuaria ocorrendo dinamicamente e a intensidade das bandas manter-se-ia constante em função do aumento do potencial. Ao contrário disto, na região de oxidação (entre 0,50 V e

0,90 V), observa-se uma diminuição progressiva da intensidade das bandas. A princípio, estes resultados poderiam ser interpretados de duas maneiras diferentes. Uma das explicações possíveis é a seguinte: à medida que a reação de oxidação dos intermediários inicia, estas espécies são removidas da superfície e os sítios livres de platina são ocupados por outras espécies diferentes das derivadas da adsorção de etanol. Neste caso, estas espécies atuam como inibidores da reação dinâmica de oxidação de etanol sobre platina. Alternativamente, na região de oxidação, a diminuição gradual da intensidade das bandas poderia ser explicada pelo consumo (em potenciais relativamente altos) das espécies adsorvidas ocasionado pelo esgotamento das moléculas de etanol na camada fina de solução eletrolítica formada entre o eletrodo e a janela de $\text{CaF}_2^{\text{†††}}$. Nesta situação, considera-se que o esgotamento das moléculas de etanol seja decorrente da limitação do transporte de massa do volume da célula espectro-eletróquímica para a camada fina. Quando existe limitação da reação por transporte de massa, o tempo necessário para realimentar o eletrodo com espécies eletroativas é maior que o tempo requerido para a oxidação das espécies adsorvidas. Deste modo, a taxa das reações eletroquímicas é determinada pelo tempo de difusão das espécies eletroativas do seio da solução até a superfície do eletrodo.

A seguir, supondo que haja limitação da reação de oxidação do etanol por transporte de massa do seio da solução (no volume da célula) para a camada fina, estimaremos o tempo requerido para o consumo das moléculas de etanol presentes no volume da camada fina via eletro-oxidação sobre o eletrodo de platina em 0,80 V. Com base nesta estimativa e nos resultados obtidos nos experimentos de aquisição do sinal SFG em função do tempo (apresentados mais adiante na Figura 4 - 14), re-avaliaremos as possíveis interpretações (mencionadas no parágrafo anterior) do comportamento das bandas SFG em função do aumento do potencial na região entre 0,50 V e 0,90 V. Nas aproximações, utilizaremos os dados de

^{†††} configuração de trabalho empregada nos estudos espectro-eletróquímicos

voltametria cíclica para estimar a carga envolvida na reação de oxidação de etanol sobre platina em 0,80 V.

Segundo Wang *et al.*,⁵⁸ o rendimento dos produtos da reação de oxidação de etanol sobre platina em meio ácido (ao longo de um ciclo completo) é igual a: 4,3%, 42% e 54% para o dióxido de carbono, o acetaldeído e o ácido acético, respectivamente. Considerando-se estes valores e o número de elétrons envolvidos em cada uma das reações ($12 e^-$, $2 e^-$ e $4 e^-$ para etanol $\rightarrow$ CO₂, etanol $\rightarrow$ acetaldeído e etanol $\rightarrow$ ácido acético, respectivamente), tem-se uma média de $3,5 e^-$ gerados por molécula de etanol oxidada. Assim, a proporção estequiométrica é 3,5:1.

A partir do voltamograma cíclico obtido durante a oxidação de etanol sobre platina em meio ácido apresentado na Figura 4 - 10, determinou-se que a carga elétrica que fluiu através do eletrodo de trabalho durante uma variação de potencial de 0,05 V até 0,80 V vs. ERH é igual a 0,7 mC. Esta carga elétrica corresponde à carga de $7,3 \times 10^{-9}$ mols de elétrons (visto que a carga de 1 mol de elétrons é igual a 96500 C). Considerando-se que em média $3,5 e^-$ são gerados na oxidação de uma molécula de etanol, $7,3 \times 10^{-9}$ mols de elétrons serão produzidos na oxidação de 2×10^{-9} mols de etanol. Assumindo-se que a espessura da camada fina de eletrólito seja da ordem de 1 μm ,⁹⁷ o volume é de aproximadamente 0,0001 cm³.^{††} À concentração de 0,1 mol L⁻¹, o número de mols de moléculas de etanol presentes na camada fina é 1×10^{-8} . Grosso modo, $7,3 \times 10^{-9}$ mols de elétrons foram gerados por meio do consumo de 2×10^{-9} mols de etanol em 7,5 s (de 0,05 V até 0,80 V, velocidade de varredura = 0,10 V s⁻¹). Assim, em 0,80 V, estima-se que as moléculas de etanol presentes na camada fina (1×10^{-8} mols de moléculas de etanol) sejam oxidadas via intermediários adsorvidos sobre o eletrodo de platina em aproximadamente 38 s (~0,6 minutos).

†† Cálculo do volume da camada fina de eletrólito (V):

$V = \text{área do eletrodo de trabalho} \times \text{espessura da camada fina} \approx 0,0001 \text{ cm}^3$

$\text{Área do eletrodo de trabalho} = \pi r^2 = \pi(0,6)^2 \approx 1 \text{ cm}^2$

$\text{Espessura da camada fina} \approx 1 \mu\text{m}$

A Figura 4 - 14 mostra a evolução da intensidade dos sinais SFG em 1190 cm^{-1} e 1214 cm^{-1} como função do tempo. Neste experimento, o potencial do eletrodo de trabalho foi mudado de $0,05\text{ V}$ para $0,80\text{ V}$ e, depois, de $0,80\text{ V}$ para $0,05\text{ V}$. Os sinais SFG em 1190 cm^{-1} e 1214 cm^{-1} correspondem a um vale entre duas ressonâncias e a uma das ressonâncias intensas que aparecem nos espectros SFG de 1000 cm^{-1} até 1500 cm^{-1} da Figura 4 - 12, respectivamente. O sinal SFG em 1190 cm^{-1} serve como guia da intensidade do sinal de fundo, isto é, do sinal não-ressonante da platina nos potenciais de $0,05\text{ V}$ e $0,80\text{ V}$. Já o sinal SFG em 1214 cm^{-1} , associado a um intermediário adsorvido da reação de oxidação de etanol sobre platina, informa o tempo de vida das espécies adsorvidas quando se dá a mudança de potencial de $0,05\text{ V}$ para $0,80\text{ V}$ e, ainda, o tempo necessário para refazer a camada de espécies adsorvidas quando o potencial varia de $0,80\text{ V}$ para $0,05\text{ V}$. Nas curvas do sinal SFG em função do tempo, a variação de tempo entre dois pontos subsequentes é de cerca de 3 s .

Figura 4 - 14. Intensidade dos sinais SFG em 1190 cm^{-1} (linha + círculos cheios cinzas) e 1214 cm^{-1} (linha + quadrados cheios pretos) em função do tempo. As linhas vermelhas tracejadas indicam o tempo exato em que o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho foi mudado de $0,05\text{ V}$ para $0,80\text{ V}$ e, posteriormente, de $0,80\text{ V}$ para $0,05\text{ V}$.

Nota-se na Figura 4 - 14 que a intensidade dos sinais SFG é estável em função do tempo em 0,05 V e diminui rapidamente com a mudança do potencial de 0,05 V para 0,80 V (no gráfico, o tempo exato da mudança de potencial é destacado por uma linha vermelha tracejada). A mudança abrupta do sinal SFG é consistente com um salto instantâneo, dentro da resolução temporal do equipamento (~ 3 s). A razão entre as intensidades do sinal SFG em 0,05 V e o sinal SFG em 0,80 V é igual a 2 e 6,5 para o sinal SFG não-ressonante da platina (1190 cm^{-1}) e o sinal SFG em 1214 cm^{-1} , respectivamente. Quando o potencial é alterado de 0,80 V para 0,05 V, a situação inicial é retomada instantaneamente (dentro da resolução temporal do equipamento, ou seja, em aproximadamente 3 s). Este experimento foi feito em triplicata e os resultados obtidos foram comparáveis aos apresentados na Figura 4 - 14. Ainda, o mesmo comportamento foi observado para o sinal SFG em 1120 cm^{-1} .

Os resultados obtidos nos experimentos de aquisição do sinal SFG em função do tempo mostram que em 0,80 V o tempo de permanência de parte dos intermediários adsorvidos da reação de oxidação de etanol sobre platina (formados em 0,05 V) é de cerca de 3 s. A divergência deste valor em relação ao tempo estimado para o consumo das moléculas de etanol presentes na camada fina (~ 38 s) comprova que as espécies adsorvidas sobre o eletrodo de platina não são consumidas (na região de oxidação) por conta do esgotamento das moléculas de etanol, ou seja, não há limitação da reação por transporte de massa. Assim, a explicação mais apropriada para a diminuição da intensidade da maior parte das bandas SFG de 1000 cm^{-1} até 3300 cm^{-1} na região de 0,5 V até 0,9 V (Figura 4 - 12) é que os intermediários adsorvidos são gradativamente oxidados com o aumento do potencial e os sítios vagos não são re-ocupados por moléculas de etanol, mas por outras moléculas que envenenam a superfície do catalisador e impedem que a reação continue se processando dinamicamente (via superfície). Em 0,9 V, os sinais SFG pouco intensos (Figura 4 - 12) mostram que a maior parte dos intermediários adsorvidos da oxidação de etanol foi completamente removida da superfície de platina. Coerentemente, neste potencial, a corrente faradaica começa a diminuir no voltamograma cíclico apresentado na Figura 4 - 10.

Neste ponto, surge uma outra pergunta interessante: se não vemos mais as bandas associadas aos intermediários adsorvidos da reação de oxidação de etanol sobre platina a partir de 0,90 V, como se explica o segundo pico de oxidação (em ~1,30 V) no voltamograma cíclico da Figura 4 - 10? Acima de 0,90 V, é provável que os intermediários da reação sejam diferentes dos observados em potenciais mais baixos. A conversão de parte dos intermediários adsorvidos (formados em 0,05 V) em outras espécies adsorvidas, em particular CO adsorvido linearmente à superfície de platina, é uma prova de que o mecanismo da reação varia com o potencial aplicado. Além desta prova, outras evidências foram relatadas por Wang *et al.*⁵⁸ e Iwasita³. Eles investigaram os produtos voláteis (acetaldeído e dióxido de carbono) da reação de oxidação eletroquímica de etanol sobre platina por DEMS e comprovaram que apenas o acetaldeído forma-se acima de 1,10 V. Possivelmente, nesta região de potencial, a adsorção das moléculas de etanol e a quebra da ligação C-C sejam inibidas pela presença de espécies oxigenadas adsorvidas sobre a platina. Conseqüentemente, os intermediários são fracamente adsorvidos e rapidamente transformados em produtos parcialmente oxidados (acetaldeído e ácido acético), ocasionando-se uma baixa cobertura de equilíbrio. Assim sendo, por questões de sensibilidade intrínsecas do sistema de geração de pulsos SFG empregado no presente trabalho, na região de potencial entre 1,10 V e 1,30 V, não observamos as bandas associadas aos intermediários da reação e, logo, não podemos explorar estas espécies aqui.

A seguir, retomaremos a questão relacionada à origem da banda SFG em 1408 cm⁻¹ e das bandas SFG entre 1445 cm⁻¹ e 1490 cm⁻¹. Como foi mencionado anteriormente no início desta seção, a intensidade destes sinais permanece constante em função do aumento do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. Este comportamento é diferente do observado para a maioria das bandas evidenciadas nos espectros SFG de 1000 cm⁻¹ até 3300 cm⁻¹ apresentados na Figura 4 - 12.

Para investigar se a banda SFG em 1408 cm⁻¹ e as bandas SFG entre 1445 cm⁻¹ e 1490 cm⁻¹ são contribuição da interface CaF₂/solução, a Figura 4 - 15 mostra os espectros SFG

das seguintes interfaces: CaF_2 /etanol 0,1 mol L⁻¹ + HClO_4 0,5 mol L⁻¹/Pt policristalina em 0,05 V *vs.* ERH (A), CaF_2 / HClO_4 0,5 mol L⁻¹/Pt policristalina em 0,05 V *vs.* ERH (B), CaF_2 /ar/Pt policristalina (C), ar/Pt policristalina (D) e ar/ CaF_2 (E). É importante salientar que a aquisição dos espectros das interfaces CaF_2 /ar/Pt, ar/Pt e ar/ CaF_2 foi realizada em seqüência e imediatamente após a rigorosa limpeza da janela de CaF_2 (com soluções oxidantes de KMnO_4/KOH e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ e, adicionalmente, água Milli-Q em abundância) e do eletrodo de Pt (aquecimento sob chama de hidrogênio/oxigênio e resfriamento sob atmosfera inerte de nitrogênio).

Figura 4 - 15. Espectros SFG (de 1000 cm⁻¹ até 1500 cm⁻¹) das interfaces: CaF_2 / etanol 0,1 mol L⁻¹ + HClO_4 0,5 mol L⁻¹ / Pt policristalina em 0,05 V *vs.* ERH (A), CaF_2 / HClO_4 0,5 mol L⁻¹ / Pt policristalina em 0,05 V *vs.* ERH (B), CaF_2 / ar / Pt policristalina (C), ar / Pt policristalina (D) e ar / CaF_2 (E). Os espectros estão deslocados ao longo do eixo y para clarificar.

Nota-se na Figura 4 - 15 que tanto a banda SFG em torno de 1408 cm^{-1} quanto as bandas SFG entre 1445 cm^{-1} e 1490 cm^{-1} estão presentes nos espectros das interfaces $\text{CaF}_2/\text{etanol} + \text{HClO}_4/\text{Pt}$, $\text{CaF}_2/\text{HClO}_4/\text{Pt}$ e $\text{CaF}_2/\text{ar}/\text{Pt}$. Nenhuma banda SFG é evidenciada nos espectros das interfaces ar/Pt e ar/CaF_2 .

A ocorrência da banda SFG em 1408 cm^{-1} e das bandas SFG entre 1445 cm^{-1} e 1490 cm^{-1} no espectro da interface $\text{CaF}_2/\text{ar}/\text{Pt}$ (na ausência da solução eletroquímica!!!) mostra claramente que estes sinais não são provenientes de transições moleculares. Ao que tudo indica, estas bandas são originadas a partir de transições eletrônicas favorecidas pelo campo elétrico existente entre o eletrodo de platina e a janela de CaF_2 , visto que estes sinais não são evidenciados nos espectros das interfaces ar/Pt e ar/CaF_2 . Esta questão é bastante interessante. Contudo, não investigaremos a fundo a origem exata destes sinais por não se tratar do escopo deste trabalho.

Em resumo, no estudo do efeito do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho no mecanismo da reação de eletro-oxidação de etanol em meio ácido, mostramos que na região de pré-oxidação ($0,05\text{ V} - 0,50\text{ V}$) à medida que o potencial aumenta, as espécies formadas em $0,05\text{ V}$ são parcialmente convertidas em outras espécies adsorvidas, em particular CO linearmente ligado à superfície de platina. Também, demonstramos que na região de $0,5\text{ V}$ até $0,9\text{ V}$ os intermediários adsorvidos são gradualmente oxidados com o aumento do potencial e os sítios vagos não são re-ocupados por moléculas de etanol, mas por outras moléculas que se adsorvem fortemente à superfície do catalisador e, deste modo, inibem a reação dinâmica de oxidação do etanol (via intermediários adsorvidos). Sugerimos que acima de $0,90\text{ V}$ a adsorção das moléculas de etanol e a quebra da ligação C-C sejam inibidas pela presença de espécies oxigenadas adsorvidas sobre a platina. Desta forma, os intermediários são fracamente adsorvidos e rapidamente transformados em produtos parcialmente oxidados (com a ligação C-C intacta) de modo que a concentração superficial das espécies adsorvidas diminui abaixo do limiar de detecção do nosso aparato. Também, apresentamos evidências claras de que a banda em

1408 cm^{-1} e as bandas entre 1445 cm^{-1} e 1490 cm^{-1} , observadas nos espectros SFG da interface etanol/platina em meio ácido, não se devem a qualquer transição vibracional molecular.

Comparação entre o espectro SFG da interface etanol/Pt e os espectros SFG das interfaces acetaldeído/Pt, ácido acético/Pt, metanol/Pt e ácido perclórico/Pt

A princípio, a investigação das interfaces acetaldeído/platina, ácido acético/platina e metanol/platina teve por finalidade simplificar a interpretação dos espectros da interface etanol/platina. Visto que o acetaldeído e o ácido acético são formados na reação de eletro-oxidação de etanol em meio ácido, o estudo da adsorção destas moléculas sobre platina (na região de pré-oxidação) poderia render informações úteis para a distinção entre os diferentes picos observados no espectro da interface etanol/platina, principalmente na região de número de onda de 1000 cm^{-1} até 1500 cm^{-1} . Ainda, com a investigação do metanol (uma molécula semelhante ao etanol, mas com um único carbono) pretendíamos identificar dentre os picos observados nos espectros da interface etanol/platina os picos relacionados ao estiramento C-C dos intermediários adsorvidos da reação de oxidação de etanol. Acreditávamos que estes picos estariam ausentes no espectro da interface metanol/platina.

Os espectros SFG (de 1000 cm^{-1} até 1500 cm^{-1}) de etanol 0,1 mol L⁻¹, acetaldeído 0,1 mol L⁻¹, ácido acético 0,1 mol L⁻¹, metanol 0,1 mol L⁻¹ sobre Pt policristalina em HClO₄ 0,5 mol L⁻¹ e, adicionalmente, o espectro SFG (de 1000 cm^{-1} até 1500 cm^{-1}) de HClO₄ 0,5 mol L⁻¹ (solução eletrolítica pura) sobre Pt policristalina são apresentados na Figura 4 - 16. Todos os espectros mostrados na Figura 4 - 16 foram tomados em 0,05 V vs. ERH.^{§§§}

Nota-se na Figura 4 - 16 que os espectros SFG das interfaces acetaldeído/platina, ácido acético/platina e metanol/platina (Figura 4 - 16B, C e D, respectivamente) apresentam a maioria

^{§§§} Excepcionalmente nestes experimentos, o etanol, o acetaldeído, o ácido acético e o metanol foram adicionados à célula espectro-eletróquímica com o eletrodo de trabalho polarizado em 0,05 V em meio de HClO₄ 0,5 mol L⁻¹.

dos picos observados no espectro SFG da interface etanol/platina (Figura 4 - 16A) na região de número de onda compreendida entre 1000 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} . Neste intervalo de número de onda, o espectro SFG da interface HClO_4 /platina não apresenta qualquer ressonância de origem vibracional molecular (Figura 4 - 16E).

Figura 4 - 16. Espectros SFG de etanol $0,1\text{ mol L}^{-1}$ (A), acetaldeído $0,1\text{ mol L}^{-1}$ (B), ácido acético $0,1\text{ mol L}^{-1}$ (C), metanol $0,1\text{ mol L}^{-1}$ (D) sobre Pt policristalina em meio de HClO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ e, ainda, espectro SFG de HClO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ (solução eletrolítica pura) sobre Pt policristalina (E). Os espectros mostrados foram tomados em $0,05\text{ V vs. ERH}$ no intervalo de número de onda compreendido entre 1000 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} . A combinação de polarização utilizada foi PPP (P: SFG; P: visível; P: infravermelho). Os espectros estão deslocados ao longo do eixo y para clarificar. As flechas indicam os picos comuns aos espectros A – D. * o pico em 1408 cm^{-1} não se deve a qualquer transição vibracional molecular (ver texto).

Surpreendentemente, em $0,05\text{ V vs. ERH}$, a adsorção de etanol, acetaldeído, ácido acético e metanol sobre platina resulta em intermediários adsorvidos comuns. Esta evidência mostra que a superfície de platina é altamente ativa para que a reação (quebra e rearranjo) dos fragmentos adsorvidos originais das moléculas de partida. Assim sendo, independente da molécula de partida,

um conjunto semelhante de intermediários adsorvidos é formado em 0,05 V. Com base nestas evidências, demonstramos que os mecanismos das reações de eletro-oxidação de etanol, acetaldeído, ácido acético e metanol apresentam caminhos de reação comuns em baixos potenciais. Estes resultados experimentais estão em harmonia com cálculos teóricos do funcional de densidade (do inglês, “density functional theory” - DFT).⁹⁸ Estudos cinéticos sobre a reatividade do etanol e do ácido acético sobre Pt(111) predizem que é possível que os caminhos da reação de etanol sobre Pt(111) relacionem-se aos caminhos da reação de ácido acético sobre Pt(111) por meio de intermediários adsorvidos comuns.⁹⁸

Apesar de apresentarem caminhos semelhantes de reação em 0,05 V, os produtos finais das reações de eletro-oxidação de etanol, acetaldeído, ácido acético e metanol sobre platina são em parte diferentes.^{55, 99-101} Provavelmente, os mecanismos das reações de eletro-oxidação destas moléculas sobre platina sejam divergentes em função do aumento do potencial aplicado ao eletrodo. Esta questão permanece em aberto no presente trabalho e será objeto de estudos futuros.

Atribuição das bandas evidenciadas pela primeira vez em ambiente eletroquímico e mecanismo proposto para a reação de oxidação de etanol sobre Pt em meio ácido

Nesta seção, apresentaremos os resultados obtidos nos experimentos com etanol deuterado e, ainda, os resultados obtidos nos experimentos com solução eletrolítica pura (na ausência de etanol). Com base no conjunto de resultados mostrados a seguir, atribuiremos tentativamente as bandas nunca antes evidenciadas em ambiente eletroquímico às prováveis espécies adsorvidas. Por fim, apresentaremos o mecanismo proposto da reação de oxidação de etanol sobre platina em meio ácido.

A Figura 4 - 17 mostra os espectros SFG ($1000\text{ cm}^{-1} - 1800\text{ cm}^{-1}$ e $2100\text{ cm}^{-1} - 3300\text{ cm}^{-1}$) das interfaces HClO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ (solução eletrolítica pura)/Pt policristalina, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $0,1\text{ mol L}^{-1} + \text{HClO}_4$ $0,5\text{ mol L}^{-1}$ /Pt policristalina e $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ $0,1\text{ mol L}^{-1} + \text{HClO}_4/\text{D}_2\text{O}$ $0,5\text{ mol L}^{-1}$ /Pt policristalina. Todos os espectros SFG apresentados na Figura 4 - 17 foram tomados em $0,30\text{ V}$ vs. ERH. A Tabela 1 apresenta a atribuição das principais bandas evidenciadas nos espectros SFG mostrados na Figura 4 - 17.

Na Figura 4 - 17, não se observa qualquer banda intensa de origem vibracional molecular nos espectros SFG (de 1000 cm^{-1} até 1800 cm^{-1} e de 2100 cm^{-1} até 3300 cm^{-1}) da interface HClO_4/Pt . Em geral, na região de número de onda de 1000 cm^{-1} até 1450 cm^{-1} , o espectro SFG da interface $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD} + \text{HClO}_4/\text{Pt}$ apresenta a maior parte das bandas observadas no espectro SFG da interface $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{HClO}_4/\text{Pt}$, com exceção das bandas em 1288 cm^{-1} , 1348 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} . De 1450 cm^{-1} até 1800 cm^{-1} , a mudança central no espectro SFG da interface $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD} + \text{HClO}_4/\text{Pt}$ em relação ao espectro SFG da interface $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{HClO}_4/\text{Pt}$ é a ausência da banda em torno de 1496 cm^{-1} . No intervalo de número de onda de $2100\text{ cm}^{-1} - 2500\text{ cm}^{-1}$, particularmente na presença do reagente deuterado, evidencia-se uma banda larga (de 2100 cm^{-1} até 2350 cm^{-1}) centrada em $\sim 2250\text{ cm}^{-1}$. Finalmente, entre 2500 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} , o espectro SFG da interface $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD} + \text{HClO}_4/\text{Pt}$ apresenta bandas relativamente menos intensas que as bandas evidenciadas no espectro da interface $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{HClO}_4/\text{Pt}$.

Figura 4 - 17. Espectros SFG ($1000\text{ cm}^{-1} - 1800\text{ cm}^{-1}$ e $2100\text{ cm}^{-1} - 3300\text{ cm}^{-1}$) das interfaces: HClO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ (solução eletrolítica pura)/Pt poli, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $0,1\text{ mol L}^{-1} + \text{HClO}_4$ $0,5\text{ mol L}^{-1}$ /Pt poli e $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ $0,1\text{ mol L}^{-1} + \text{HClO}_4/\text{D}_2\text{O}$ $0,5\text{ mol L}^{-1}$ /Pt poli em $0,30\text{ V vs. ERH}$. * o pico em $\sim 1408\text{ cm}^{-1}$ e os picos entre 1445 cm^{-1} e 1490 cm^{-1} não se devem a qualquer transição vibracional molecular (ver texto).

Tabela 1. Atribuição das principais bandas SFG evidenciadas nos espectros mostrados na Figura 4 - 17.

CH ₃ CH ₂ OH sobre Pt (cm ⁻¹)	CD ₃ CD ₂ OD sobre Pt (cm ⁻¹)	Atribuição	Intermediário ads.
1030	1024	v(C-C) + v(C-O)	etóxi ^{92, 96}
1056	1050	v(C-C)	acetato ^{102, 103}
1084	1082	v(C-O)	álcool secundário (Pt-CHOHCH ₃) ⁶⁴
1122	1116	v(C-C)	η ² -acetaldeído ⁹¹
1168	1162	???	???
1214	1210	???	???
1288	-	δ(OH)	etanol ⁶⁴
1330	1326	v(C-O)	ácido acético molecular adsorvido ¹⁰⁴
1348	-	tw(CH ₂)	etóxi ⁹³
1370	-	δ(CH ₃)	etóxi ⁹³ , acetato bidentado ⁹⁰
1408	1410	*	*
1428	1430	v _s (OCO) v(C-O)	acetato bidentado ^{86, 90, 103, 105} η ² -acetaldeído ⁸⁹
1496	-	δ _s (CH ₂)	etóxi ^{91, 92, 106}
1546	1546	v(C-O) do grupo carbonila	acetil ⁹⁴ (Pt-COCH ₃)
1736	1736	v(C-O) do grupo carbonila	acetato monodentado ¹⁰⁵
2100 - 3300	-	v(CH ₃) e v(CH ₂)	???

* o pico em ~1408 cm⁻¹ não se deve a nenhuma transição vibracional molecular (ver texto).

v: estiramento

δ: deformação

tw: twist

Os resultados dos experimentos com etanol deuterado são extremamente importantes para a identificação dos intermediários adsorvidos da reação de oxidação de etanol sobre platina em meio ácido. Indiscutivelmente, as bandas que permaneceram nos espectros SFG da interface CD₃CD₂OD/Pt referem-se aos modos vibracionais C-C e C-O das espécies adsorvidas. Já as bandas que desapareceram na presença do reagente deuterado relacionam-se seguramente aos modos vibracionais CH ou OH.

Nós propomos que as bandas em 1030 cm^{-1} , 1348 cm^{-1} e 1496 cm^{-1} correspondam aos modos vibracionais do estiramento O-C-C [acoplamento entre $\nu(\text{C-O})$ e $\nu(\text{C-C})$], twist CH_2 e deformação CH_2 da espécie etóxi, respectivamente. Estes resultados estão em excelente concordância com os cálculos *ab initio* para etóxi adsorvido sobre $\text{Mo}(110)^{106}$ e, também, concordam com estudos de UHV acerca da adsorção de etóxi sobre $\text{Rh}(111)$,⁹¹ $\text{Cu}(100)^{92}$, $\text{Mo}(110)^{96}$ e $\text{Cu}(111)$.¹⁰⁷ Previamente, sugeriu-se que o etóxi seja um dos intermediários adsorvidos da oxidação de etanol sobre Pt em ambiente eletroquímico. Entretanto, esta sugestão foi feita apenas com base em uma banda em 2920 cm^{-1} , na região do estiramento C-H.⁶³ Dada a conhecida dificuldade de atribuição de bandas na região do estiramento C-H,¹⁰⁸ a presente observação das bandas em 1030 cm^{-1} , 1348 cm^{-1} e 1496 cm^{-1} fornece evidências adicionais da presença de espécies etóxi.

Além das evidências inéditas e consistentes da presença de espécies etóxi adsorvidas sobre platina em ambiente eletroquímico, os espectros SFG apresentam bandas em 1084 cm^{-1} e 1288 cm^{-1} que sugerem a presença de um derivado de álcool secundário adsorvido. No presente trabalho, a banda em 1084 cm^{-1} e a banda em 1288 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C-OH e à deformação OH de espécies Pt-CHOH-CH_3 , respectivamente. Em solução, o modo vibracional referente ao estiramento C-OH é esperado no intervalo de número de onda de 1125 cm^{-1} – 1085 cm^{-1} e o modo vibracional relativo à deformação OH é esperado no intervalo de 1440 cm^{-1} – 1260 cm^{-1} .⁶⁴ Previamente, Iwasita e Pastor⁶³ sugeriram que o etanol poderia adsorver-se por meio do carbono- α (carbono alcoólico) após a ruptura da ligação C-H para formar um derivado do álcool secundário adsorvido. Entretanto, elas não observaram a banda de C-OH devido à superposição com a banda de ClO_4^- em solução.

Como já foi comentado anteriormente, a banda em 1428 cm^{-1} pode ser atribuída tanto à vibração do estiramento OCO do acetato bidentado (adsorvido em ponte pelos dois oxigênios sobre a superfície de platina) quanto à vibração do estiramento C-O de espécies η^2 -acetaldeído

(coordenadas à superfície de platina pelo carbono e pelo oxigênio), de acordo com trabalhos prévios em ambiente eletroquímico^{86, 90} e em UHV.^{89, 102, 103, 105} Por esta razão, com base unicamente na banda em 1428 cm^{-1} , não é possível assegurar a presença de espécies acetato e/ou η^2 -acetaldeído no presente trabalho. Em ambiente eletroquímico, a adsorção de íons acetato sobre Pt via dissociação do ácido acético em solução foi observada no intervalo de potencial entre 0,30 V e 1,00 V e foi caracterizada por uma banda em torno de $1410\text{ cm}^{-1} - 1420\text{ cm}^{-1}$.^{86, 90} Nestes trabalhos, observou-se que a intensidade da banda aumenta em função do aumento do potencial.^{86, 90} Diferentemente, no presente trabalho, a intensidade da banda em 1428 cm^{-1} diminui à medida que o potencial do eletrodo de trabalho aumenta. Apesar disso, não podemos descartar a possibilidade de contar com um intermediário adsorvido do tipo acetato. Efetivamente, além da banda em 1428 cm^{-1} , a banda em 1056 cm^{-1} fornece uma evidência adicional da presença de espécies acetato bidentado sobre a platina. A banda em 1056 cm^{-1} poderia estar associada à vibração do estiramento C-C do acetato bidentado. Esta atribuição está em concordância com estudos a respeito da adsorção de acetato sobre $\text{Al}(111)$ ¹⁰² e $\text{Cu}(100)$ ¹⁰³ em UHV. Assim sendo, com base nas bandas em 1428 cm^{-1} e 1056 cm^{-1} , nós sugerimos que o acetato bidentado seja um dos intermediários adsorvidos da oxidação de etanol sobre platina em meio ácido. Além das evidências da presença do acetato bidentado, a ocorrência simultânea da banda em 1122 cm^{-1} e da banda em 1428 cm^{-1} suporta a proposição de que a espécie η^2 -acetaldeído seja igualmente um dos intermediários da reação. No presente trabalho, nós atribuímos a banda em 1122 cm^{-1} à vibração do estiramento C-C do η^2 -acetaldeído, em harmonia com um estudo da adsorção do acetaldeído sobre $\text{Rh}(111)$ em UHV.⁹¹ Adicionalmente, nossos resultados estão em excelente concordância com os resultados relatados previamente por Davis e Barteau.⁸⁹ Em um estudo (UHV) acerca da identificação dos intermediários adsorvidos provenientes da decomposição de etanol sobre $\text{Pd}(111)$, Davis e Barteau⁸⁹ observaram a formação de η^2 -acetaldeído em 200 K.

Nós propomos que espécies derivadas do ácido acético molecular (Pt-OCHOHCH_3), e, ainda, espécies acetil e acetato monodentado também sejam intermediários adsorvidos da reação de oxidação de etanol sobre platina em meio ácido. Estas proposições são feitas com base nas bandas em 1330 cm^{-1} , 1546 cm^{-1} e 1736 cm^{-1} . Nós atribuímos as bandas em 1330 cm^{-1} , 1546 cm^{-1} e 1736 cm^{-1} à vibração do estiramento C-O de um derivado do ácido acético molecular adsorvido e à vibração do estiramento C=O de espécies acetil e de espécies acetato monodentado, respectivamente. A frequência de vibração do estiramento C=O de espécies acetil adsorvidas sobre platina concorda com a frequência observada para o acetil adsorvido sobre $\text{Pd}(111)^{94}$. Do mesmo modo, as frequências de vibração do estiramento C-O do ácido acético molecular e do estiramento C=O do acetato monodentado sobre platina condizem com as frequências destas espécies sobre $\text{Pd}(111)$.¹⁰⁵ Davis e Barteau⁹⁴ identificaram o acetil como um intermediário da desidrogenação do acetaldeído adsorvido sobre $\text{Pd}(111)$. Esta espécie foi caracterizada por uma banda em 1565 cm^{-1} . Em outro estudo a respeito da adsorção e reação de ácido acético sobre $\text{Pd}(111)$, Lambert e colaboradores¹⁰⁵ relataram que as moléculas de ácido acético adsorvem-se tanto na forma intacta (molecular) quanto na forma dissociada (acetato mono e bidentado). Neste estudo,¹⁰⁵ o ácido acético molecular foi caracterizado por uma banda em 1310 cm^{-1} e o acetato monodentado por uma banda em 1735 cm^{-1} .

De um modo geral, a observação inédita (em ambiente eletroquímico) das bandas em 1030 cm^{-1} , 1056 cm^{-1} , 1084 cm^{-1} , 1122 cm^{-1} , 1288 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} , 1348 cm^{-1} , 1496 cm^{-1} , 1546 cm^{-1} e 1736 cm^{-1} em SFG sugere que etóxi (1030 cm^{-1} , 1348 cm^{-1} e 1496 cm^{-1}), acetato bidentado (1056 cm^{-1}), um derivado do etanol secundário – Pt-CHOHCH_3 (1084 cm^{-1} e 1288 cm^{-1}), η^2 -acetaldeído (1122 cm^{-1}), um derivado do ácido acético molecular – Pt-OCHOHCH_3 (1330 cm^{-1}), acetil (1546 cm^{-1}) e acetato monodentado (1736 cm^{-1}) sejam todos intermediários da eletro-oxidação de etanol sobre platina em meio ácido. Além destes intermediários nunca antes relatados na literatura, confirmamos a presença de intermediários previamente documentados com espectroscopia de infravermelho convencional: CO_{ad} (2050 cm^{-1}) e um derivado de etanol

terciário (1270 cm^{-1}). Ainda, a evidência de uma banda larga (de 2100 cm^{-1} até 2350 cm^{-1}) centrada em $\sim 2250\text{ cm}^{-1}$ na presença dos reagentes deuterados confirma a presença de água na dupla camada elétrica, em harmonia com resultados de SFG.^{70, 87} Como mencionado anteriormente, as bandas em 1168 cm^{-1} , 1214 cm^{-1} e parte das bandas na região de 2100 cm^{-1} até 2500 cm^{-1} também são evidenciadas pela primeira vez neste estudo. Contudo, no estado presente desta investigação, estas bandas não podem ser atribuídas inequivocamente.

Com base nas evidências apresentadas no presente trabalho, apresentamos na Figura 4 - 18 os intermediários propostos da reação de eletro-oxidação de etanol sobre platina em solução ácida.

Sugerimos que a formação de espécies etóxi e de derivados de etanol secundário seja a etapa inicial do mecanismo da adsorção de etanol sobre platina. Notoriamente, as moléculas de álcoois saturados possuem dois sítios ativos que reagem com o catalisador metálico durante o processo de adsorção: o OH e o carbono- α (carbono alcoólico). Assim, a molécula de etanol pode adsorver-se tanto pelo O quanto pelo C após a quebra da ligação O-H (1) e C-H (2), respectivamente.

Consideramos que os demais intermediários adsorvidos da reação sejam produzidos por meio da reação das espécies formadas em (1) e (2).

Figura 4 - 18. Intermediários propostos da reação de eletro-oxidação de etanol sobre platina em meio ácido.

Em suma, nós investigamos os intermediários adsorvidos da oxidação de etanol sobre platina policristalina por espectroscopia de geração de fótons de soma de frequências. Os resultados mostram que um derivado de etanol secundário, sugerido previamente, mas nunca antes documentado, e acetato mono e bidentado, η^2 -acetaldeído, acetil e um derivado do ácido acético molecular são intermediários ativos da eletro-oxidação de etanol em meio ácido. Também, nós relatamos novas evidências para a presença de um intermediário etóxi. Além disso, os resultados obtidos no presente trabalho confirmam a presença de intermediários da oxidação de etanol observados previamente por espectroscopia de infravermelho convencional: CO_{ad} e derivado de etanol terciário.

Capítulo 5. Conclusões e Perspectivas

Estudamos a adsorção e a oxidação eletroquímica de etanol sobre eletrodos de platina em meio ácido por espectroscopia de geração de fótons de soma de frequências. Efetivamente, a técnica de SFG é uma ferramenta muito útil para a investigação *in situ* de reações eletroquímicas interfaciais. As principais conclusões extraídas deste trabalho serão descritas a seguir.

Com base nos resultados apresentados no Capítulo 4.2.2, concluímos que a reação de oxidação do etanol sobre Pt(*hkl*) é sensível ao arranjo atômico superficial do eletrodo de trabalho. A face (110) é a mais ativa para a quebra da ligação C-C do etanol em relação às faces (111) e (100).

Dos resultados mostrados no Capítulo 4.2.3, concluímos que a concentração de etanol tem efeito sobre quatro pontos principais: a interface etanol/Pt(110), a cobertura de CO_{ad}, a perda da reconstrução superficial da Pt(110) e o mecanismo da reação de eletro-oxidação de etanol.

Concluímos a partir dos resultados apresentados no Capítulo 4.2.4 que a reação de eletro-oxidação de etanol sobre platina é consideravelmente complexa. Apresentamos evidências inéditas de intermediários adsorvidos da reação de eletro-oxidação de etanol sobre platina. Propomos que derivados do etanol secundário e do ácido acético molecular, além de espécies etóxi, acetato mono e bidentado, η^2 -acetaldeído e acetil, são intermediários ativos da oxidação de etanol em meio ácido. Também, confirmamos a existência de intermediários previamente relatados na literatura: CO e um derivado do etanol terciário. Verificamos que o eletrodo de platina policristalina é extremamente reativo mesmo em potenciais tão baixos quanto 0,05 V *vs.* ERH, mas não é seletivo. Os resultados mostram que a maioria dos intermediários estudados é formada em 0,05 V *vs.* ERH, com exceção do monóxido de carbono. Apresentamos evidências

de que o mecanismo da reação de oxidação de etanol sobre platina varia em função do aumento do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. Entre 0,05 V e 0,50 V *vs.* ERH, parte das espécies formadas em 0,05 V converte-se em outras espécies adsorvidas, particularmente monóxido de carbono adsorvido linearmente sobre a superfície da platina. Os intermediários adsorvidos da reação de oxidação de etanol envenenam a superfície do catalisador de platina em baixos potenciais. A oxidação dos intermediários adsorvidos inicia somente em torno de 0,50 V *vs.* ERH. Na região de oxidação (entre 0,50 V e 0,90 V *vs.* ERH), a reação de eletro-oxidação do etanol não ocorre de maneira dinâmica. Sugerimos que os sítios livres de platina sejam reocupados por espécies diferentes das espécies provenientes da adsorção de etanol, que se adsorvem fortemente sobre a superfície do eletrodo e atuam como inibidores da reação de oxidação de etanol (via intermediários adsorvidos). Acima de 1,10 V *vs.* ERH, o eletrodo de platina policristalina é reativado. Contudo, não foi possível explorar os intermediários da reação nesta região de potencial devido a um provável baixo tempo de residência das espécies adsorvidas.

Algumas questões permanecem em aberto neste trabalho. Em particular, uma delas é a origem da banda em torno de 1408 cm^{-1} e das bandas entre 1445 cm^{-1} e 1490 cm^{-1} . Outra questão que permanece em aberto é a identidade dos intermediários fracamente adsorvidos da reação de oxidação de etanol em altos potenciais.

De maneira geral, um dos principais desafios da eletro-catálise é entender em nível atômico os sistemas de interesse prático. A compreensão do mecanismo das reações eletro-catalíticas envolvidas em sistemas tecnicamente relevantes permitirá projetar catalisadores mais eficientes e melhorar o processo químico de interesse. Frequentemente, os catalisadores utilizados em aplicações tecnológicas têm composição complexa e estruturas pouco definidas. Como consequência, é difícil separar a contribuição dos diferentes efeitos para a atividade resultante dos catalisadores práticos. Para superar estas limitações, o estudo fundamental de sistemas modelo (como o que estudamos no presente trabalho) é extremamente importante.

Entretanto, os estudos que empregam catalisadores modelo (por exemplo, monocristais) não levam em conta duas características importantes dos catalisadores práticos: o tamanho das partículas do metal (na escala nanométrica) e a presença de um substrato. Uma possível solução para o chamado “material gap” é o desenvolvimento de catalisadores modelo suportados.¹⁰⁹ Estes catalisadores abrem a possibilidade para introduzir determinadas propriedades complexas dos catalisadores reais e - o mais importante - ainda são acessíveis para a maioria das sondas superficiais.¹⁰⁹⁻¹¹¹ As partículas metálicas depositadas em filmes finos altamente ordenados de óxido já foram extensamente estudadas em UHV.¹¹²⁻¹¹⁵ Estudos prévios realizados no Departamento de Química-Física do Instituto Fritz Haber (Berlim, Alemanha) exploraram diversas combinações de óxidos (por exemplo: alumina, sílica, óxido de magnésio, etc.)¹¹⁶⁻¹¹⁸ metálicos (por exemplo: Pd, Rh, Au, etc.). Estes sistemas foram caracterizados em detalhes com respeito a sua estrutura eletrônica e geométrica bem como com respeito as suas propriedades de adsorção. Além disso, a cinética e o mecanismo de diversas reações modelo foram investigados.¹¹⁹⁻¹²² Para sondar sítios diferentes de adsorção, são empregadas medidas espectroscópicas vibracionais de moléculas sonda (por exemplo, monóxido de carbono) adsorvidas sobre catalisadores modelo.¹²³ Sob condições de ultra-alto vácuo (UHV), utiliza-se a espectroscopia de absorção-reflexão de infravermelho (IRAS).¹¹⁹ A espectroscopia de geração de fótons de soma de frequências (SFG) fornece espectros vibracionais tanto em condições de UHV quanto em condições de pressão ambiente.^{120, 122, 124} Neste ponto, surge uma pergunta interessante: o mecanismo das reações sob UHV e sob condições de alta pressão é válido em solução? Certamente, uma quantidade considerável de reações catalíticas com interesse prático (por exemplo, o desenvolvimento das células a combustível) é realizada em solução.^{57, 76, 97, 125} Assim, é extremamente importante estudar o comportamento de catalisadores modelo suportados (preparados em UHV) na solução.

A proposta para o meu projeto de pós-doutorado, a ser desenvolvido no Instituto Fritz Haber sob supervisão do Prof. Hans-Joachim Freund, é caracterizar em condições de ultra-alto

vácuo, sob pressão atmosférica e em ambiente eletroquímico catalisadores de paládio suportados em filmes finos de Al_2O_3 , preparados sob ultra-alto vácuo, bem como investigar as propriedades catalíticas deste sistema sob as várias condições. A estrutura e a reatividade das partículas serão estudadas combinando-se a microscopia de tunelamento de elétrons (STM), a espectroscopia de absorção e reflexão de infravermelho (IRAS) e a espectroscopia de geração de fótons de soma de frequências (SFG). Nestes estudos, o monóxido de carbono será utilizado como molécula sonda.

Referências bibliográficas

- 1.KOLB, D. M. An atomistic view of electrochemistry. **Surface Science**, v. 500, n. 1-3, p. 722-740, 2002.
- 2.NISHIMURA, K.; MACHIDA, K.; ENYO, M. Online mass-spectroscopy applied to electroreduction of nitrite and nitrate ions at porous Pt electrode in sulfuric-acid-solutions. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 5-6, p. 877-880, 1991.
- 3.IWASITA, T. Fuel cells: spectroscopic studies in the electrocatalysis of alcohol oxidation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 4, p. 401-409, 2002.
- 4.SHEN, Y. R. Surface-properties probed by 2nd-harmonic and sum-frequency generation. **Nature**, v. 337, n. 6207, p. 519-525, 1989.
- 5.BAIN, C. D. Sum-frequency vibrational spectroscopy of the solid-liquid interface. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions**, v. 91, n. 9, p. 1281-1296, 1995.
- 6.ADAMSON, A. W. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: John Wiley, 1999. p. 1-808.
- 7.BLOEMBERGEN, N.; PERSHAN, P. S. Light waves at boundary of nonlinear media. **Physical Review**, v. 128, n. 2, p. 606-622, 1962.
- 8.ZHU, X. D.; SUHR, H.; SHEN, Y. R. Surface vibrational spectroscopy by infrared-visible sum frequency generation. **Physical Review B**, v. 35, n. 6, p. 3047-3050, 1987.
- 9.HUNT, J. H.; GUYOTSIONNEST, P.; SHEN, Y. R. Observation of C-H stretch vibrations of monolayers of molecules optical sum-frequency generation. **Chemical Physics Letters**, v. 133, n. 3, p. 189-192, 1987.
- 10.HARRIS, A. L.; CHIDSEY, C. E. D.; LEVINOS, N. J.; LOIACONO, D. N. Monolayer vibrational spectroscopy by infrared-visible sum generation at metal and semiconductor surfaces. **Chemical Physics Letters**, v. 141, n. 4, p. 350-356, 1987.
- 11.SHEN, Y. R. 1998 Frank Isakson prize address - sum frequency generation for vibrational spectroscopy: applications to water interfaces and films of water and ice. **Solid State Communications**, v. 108, n. 7, p. 399-406, 1998.
- 12.WARD, R. N.; DUFFY, D. C.; DAVIES, P. B.; BAIN, C. D. Sum-frequency spectroscopy of surfactants adsorbed at a flat hydrophobic surface. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 34, p. 8536-8542, 1994.
- 13.BELL, G. R.; BAIN, C. D.; WARD, R. N. Sum-frequency vibrational spectroscopy of soluble surfactants at the air/water interface. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions**, v. 92, n. 4, p. 515-523, 1996.
- 14.GUYOT-SIONNEST, P.; TADJEDDINE, A. Spectroscopic investigations of adsorbates at the metal electrolyte interface using sum frequency generation. **Chemical Physics Letters**, v. 172, n. 5, p. 341-345, 1990.

15. FRIEDRICH, K. A.; DAUM, W.; KLUNKER, C.; KNABBEN, D.; STIMMING, U.; IBACH, H. In-situ spectroscopy of cyanide vibrations on Pt(111) and Pt(110) electrode surfaces - potential dependencies and the influence of surface disorder. **Surface Science**, v. 335, n. 1-3, p. 315-325, 1995.
16. PEREMANS, A.; TADJEDDINE, A. Electrochemical deposition of hydrogen on platinum single-crystals studied by infrared-visible sum-frequency generation. **Journal of Chemical Physics**, v. 103, n. 16, p. 7197-7203, 1995.
17. HIMMELHAUS, M.; EISERT, F.; BUCK, M.; GRUNZE, M. Self-assembly of n-alkanethiol monolayers. A study by IR-visible sum frequency spectroscopy (SFG). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 3, p. 576-584, 2000.
18. WANG, J.; BUCK, S. M.; EVEN, M. A.; CHEN, Z. Molecular responses of proteins at different interfacial environments detected by sum frequency generation vibrational spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 44, p. 13302-13305, 2002.
19. SOMORJAI, G. A.; RUPPRECHTER, G. Molecular studies of catalytic reactions on crystal surfaces at high pressures and high temperatures by infrared-visible sum frequency generation (SFG) surface vibrational spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 10, p. 1623-1638, 1999.
20. DELLWIG, T.; HARTMANN, J.; LIBUDA, J.; MEUSEL, I.; RUPPRECHTER, G.; UNTERHALT, H.; FREUND, H. J. Complex model catalysts under UHV and high pressure conditions: CO adsorption and oxidation on alumina-supported Pd particles. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 162, n. 1-2, p. 51-66, 2000.
21. CREMER, P. S.; SU, X. C.; SOMORJAI, G. A.; SHEN, Y. R. High pressure catalytic processes studied by infrared-visible sum frequency generation. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 131, n. 1-3, p. 225-241, 1998.
22. LAMBERT, A. G. **Resonantly enhanced sum frequency generation spectroscopy of adsorption on hydrophilic mica substrates**. 2001. Thesis (Ph.D.) - University of Cambridge, 2001.
23. ZHUANG, X.; MIRANDA, P. B.; KIM, D.; SHEN, Y. R. Mapping molecular orientation and conformation at interfaces by surface nonlinear optics. **Physical Review B**, v. 59, n. 19, p. 12632-12640, 1999.
24. EHRENREICH, H.; PHILIPP, H. R. Optical properties of Ag and Cu. **Physical Review**, v. 128, n. 4, p. 1622-1629, 1962.
25. COX, P. A. **The electronic structure and chemistry of solids**. New York: Oxford University, 1987. p. 350.
26. ATKINS, P. **ATKINS Físico-química**. New York: Oxford University Press, 2004. v. 2.
27. LE RILLE, A.; TADJEDDINE, A. In situ visible-infrared sum and difference frequency generation at the electrochemical interface. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 467, n. 1-2, p. 238-248, 1999.
28. TADJEDDINE, A.; LE RILLE, A. **Interfacial Electrochemistry**. New York: Marcel Dekker, 1999. p. 317-343.

- 29.MIRANDA, Paulo Barbeitas. **Nonlinear Vibrational Spectroscopy of Surfactants at Liquid Interfaces**. 1998. 223 f. Thesis (Ph.D) - University of California, Berkeley, USA, 1998.
- 30.LAMBERT, D. K. Stark-effect of adsorbate vibrations. **Solid State Communications**, v. 51, n. 5, p. 297-300, 1984.
- 31.KORZENIEWSKI, C.; SHIRTS, R. B.; PONS, S. Field-induced infrared-absorption in metal-surface spectroscopy - the electrochemical stark-effect. **Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 11, p. 2297-2298, 1985.
- 32.HOLLOWAY, S.; NORSKOV, J. K. Changes in the vibrational frequencies of adsorbed molecules due to an applied electric-field. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 161, n. 1, p. 193-198, 1984.
- 33.PERSSON, B. N. J.; RYBERG, R. Vibrational interaction between molecules adsorbed on a metal-surface - the dipole-dipole interaction. **Physical Review B**, v. 24, n. 12, p. 6954-6970, 1981.
- 34.STARK, J. Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien I. Quereffekt (Observations of the effect of the electric field on spectral lines I. Transverse effect). **Annalen der Physik**, v. 43, p. 965-983, 1914.
- 35.CONDON, E. U. Production of infrared spectra with electric fields. **Physical Review**, v. 41, n. 6, p. 759-762, 1932.
- 36.KUNIMATSU, K. The infrared-spectrum of linearly adsorbed CO species produced by chemisorption of methanol on a smooth platinum electrode at high anodic potentials. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 145, n. 1, p. 219-224, 1983.
- 37.KUNIMATSU, K.; SEKI, H.; GOLDEN, W. G.; GORDON, J. G.; PHILPOTT, M. R. Electrode electrolyte interphase study using polarization modulated ftir reflection-absorption spectroscopy. **Surface Science**, v. 158, n. 1-3, p. 596-608, 1985.
- 38.HAMMAKER, R. M.; FRANCIS, S. A.; EISCHEMS, R. P. Infrared study of intermolecular interactions for carbon monoxide chemisorbed on platinum. **Spectrochimica Acta**, v. 21, n. 7, p. 1295-1309, 1965.
- 39.MANI, A. A.; HOLLANDER, P.; THIRY, P. A.; PEREMANS, A. All-solid-state 12 ps actively passively mode-locked pulsed Nd : YAG laser using a nonlinear mirror. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 20, p. 3066-3068, 1999.
- 40.VIDAL, F.; BUSSON, B.; SIX, C.; PLUCHERY, O.; TADJEDDINE, A. SFG study of methanol dissociative adsorption at Pt(100), Pt(100) and Pt(111) electrodes surfaces. **Surface Science**, v. 502, p. 485-489, 2002.
- 41.TADJEDDINE, A.; PEREMANS, A. Vibrational spectroscopy of the electrochemical interface by visible infrared sum frequency generation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 409, n. 1-2, p. 115-121, 1996.
- 42.XIA, X. H.; IWASITA, T.; GE, F.; VIELSTICH, W. Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 5, p. 711-718, 1996.

- 43.HAMELIN, A. In: BOCKRIS, J. O. M.; CONWAY, B.E.; WHITE, R.E. **Moderns aspects of electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1985. v. 16.
- 44.CLAVILIER, J.; FAURE, R.; GUINET, G.; DURAND, R. Preparation of mono-crystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the (111) and (110) planes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 107, n. 1, p. 205-209, 1980.
- 45.CLAVILIER, J. Role of anion on the electrochemical behavior of a (111) platinum surface - unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 107, n. 1, p. 211-216, 1980.
- 46.MOTOO, S.; FURUYA, N. Electrochemistry of platinum single-crystal surfaces . Part I. structural change of the Pt (111) surface followed by an electrochemical method. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 172, n. 1-2, p. 339-358, 1984.
- 47.KIBLER, L. A.; CUESTA, A.; KLEINERT, M.; KOLB, D. M. In-situ STM characterisation of the surface morphology of platinum single crystal electrodes as a function of their preparation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 484, n. 1, p. 73-82, 2000.
- 48.MARKOVIC, N. M.; GRGUR, B. N.; LUCAS, C. A.; ROSS, P. N. Surface electrochemistry of CO on Pt(110)-(1x2) and Pt(110)-(1x1) surfaces. **Surface Science**, v. 384, n. 1-3, p. L805-L814, 1997.
- 49.PALAIKIS, L.; ZURAWSKI, D.; HOURANI, M.; WIECKOWSKI, A. Surface electrochemistry of carbon-monoxide adsorbed from electrolytic solutions at single-crystal surfaces of Pt(111) and Pt(100). **Surface Science**, v. 199, n. 1-2, p. 183-198, 1988..
- 50.MICHAELIS, R.; KOLB, D. M. Stability and electrochemical properties of reconstructed Pt(110). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 328, n. 1-2, p. 341-348, 1992.
- 51.CLAVILIER, J.; ALBALAT, R.; GOMEZ, R.; ORTS, J. M.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. Study of the charge displacement at constant potential during CO adsorption on Pt(110) and Pt(111) electrodes in contact with a perchloric-acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 330, n. 1-2, p. 489-497, 1992.
- 52.RODES, A.; ZAMAKHCHARI, M. A.; ELACHI, K.; CLAVILIER, J. Electrochemical-behavior of Pt(100) in various acidic media .Part I. on a new voltammetric profile of Pt(100) in perchloric-acid and effects of surface-defects. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 305, n. 1, p. 115-129, 1991.
- 53.HOLZE, R. On the adsorption and oxidation of ethanol on platinum as studied with insitu ir spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 246, n. 2, p. 449-455, 1988.
- 54.WANG, J. T.; WASMUS, S.; SAVINELL, R. F. Evaluation of ethanol, 1-propanol, and 5-propanol in a direct oxidation polymer-electrolyte fuel cell - a real-time mass spectrometry study. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 12, p. 4218-4224, 1995.
- 55.XIA, X. H.; LIESS, H. D.; IWASITA, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 437, n. 1-2, p. 233-240, 1997.

- 56.SOUZA, J. P. I.; RABELO, F. J. B.; DE MORAES, I. R.; NART, F. C. Performance of a co-electrodeposited Pt-Ru electrode for the electro-oxidation of ethanol studied by in situ FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 420, n. 1-2, p. 17-20, 1997.
- 57.LAMY, C.; ROUSSEAU, S.; BELGSIR, E. M.; COUTANCEAU, C.; LEGER, J. M. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3901-3908, 2004.
- 58.WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst: reaction kinetics and product yields. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 50, p. 19413-19424, 2004.
- 59.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, n. 1, p. 81-89, 2004.
- 60.LEUNG, L. W. H.; CHANG, S. C.; WEAVER, M. J. Real-time ftir spectroscopy as an electrochemical mechanistic probe - electrooxidation of ethanol and related species on well-defined Pt(111) surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 266, n. 2, p. 317-336, 1989.
- 61.WILLSAU, J.; HEITBAUM, J. Elementary steps of ethanol oxidation on Pt in sulfuric-acid as evidenced by isotope labeling. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 194, n. 1, p. 27-35, 1985.
- 62.BITTINSCATTANEO, B.; WILHELM, S.; CATTANEO, E.; BUSCHMANN, H. W.; VIELSTICH, W. Intermediates and products of ethanol oxidation on platinum in acid-solution. **Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 92, n. 11, p. 1210-1218, 1988.
- 63.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.
- 64.SOCRATES, G. **Infrared Characteristic Group Frequencies**. New York: Wiley-Interscience, 1980. p. 149.
- 65.BEDEN, B.; MORIN, M. C.; HAHN, F.; LAMY, C. Insitu analysis by infrared reflectance spectroscopy of the adsorbed species resulting from the electrosorption of ethanol on platinum in acid-medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 229, n. 1-2, p. 353-366, 1987.
- 66.SHIN, J. W.; TORNQUIST, W. J.; KORZENIEWSKI, C.; HOAGLUND, C. S. Elementary steps in the oxidation and dissociative chemisorption of ethanol on smooth and stepped surface planes of platinum electrodes. **Surface Science**, v. 364, n. 2, p. 122-130, 1996.
- 67.GOODMAN, D. W. Structure reactivity relationships for alkane dissociation and hydrogenolysis using single-crystal kinetics. **Catalysis Today**, v. 12, n. 2-3, p. 189-199, 1992.
- 68.BARE, S. R.; HOFMANN, P.; KING, D. A. Vibrational studies of the surface phases of CO on Pt(110) at 300 K. **Surface Science**, v. 144, n. 2-3, p. 347-369, 1984.
- 69.CHANG, S. C.; WEAVER, M. J. Insitu infrared-spectroscopy of CO adsorbed at ordered Pt(110)-aqueous interfaces. **Surface Science**, v. 230, n. 1-3, p. 222-236, 1990.

- 70.DEDERICHS, F.; FRIEDRICH, K. A.; DAUM, W. Sum-frequency vibrational spectroscopy of CO adsorption on Pt(111) and Pt(110) electrode surfaces in perchloric acid solution: effects of thin-layer electrolytes in spectroelectrochemistry. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 28, p. 6626-6632, 2000.
- 71.LU, G. Q.; LAGUTCHEV, A.; DLOTT, D. D.; WIECKOWSKI, A. Quantitative vibrational sum-frequency generation spectroscopy of thin layer electrochemistry: CO on a Pt electrode. **Surface Science**, v. 585, n. 1-2, p. 3-16, 2005.
- 72.KOPER, M. T. M.; JANSEN, A. P. J.; VAN SANTEN, R. A.; LUKKIEN, J. J.; HILBERS, P. A. J. Monte Carlo simulations of a simple model for the electrocatalytic CO oxidation on platinum. **Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 14, p. 6051-6062, 1998.
- 73.LEBEDEVA, N. P.; KOPER, M. T. M.; FELIU, J. M.; VAN SANTEN, R. A. Role of crystalline defects in electrocatalysis: mechanism and kinetics of CO adlayer oxidation on stepped platinum electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 50, p. 12938-12947, 2002.
- 74.VIDAL, F.; BUSSON, B.; TADJEDDINE, A. Probing electronic and vibrational properties at the electrochemical interface using SFG spectroscopy: methanol electro-oxidation on Pt(110). **Chemical Physics Letters**, v. 403, n. 4-6, p. 324-328, 2005.
- 75.VIDAL, Franck. **Etude de l'adsorption de CO et de l'électro-oxydation du méthanol sur monocristaux de platine par spectroscopie SFG**. 2003. 205 f. Tese (Doutorado) - Université Paris XI, Orsay, França, 2003.
- 76.IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22-23, p. 3663-3674, 2002.
- 77.GRITSCH, T.; COULMAN, D.; BEHM, R. J.; ERTL, G. Mechanism of the CO-induced $1\times 2 \rightarrow 1\times 1$ structural transformation of Pt(110). **Physical Review Letters**, v. 63, n. 10, p. 1086-1089, 1989.
- 78.KLUNKER, C.; BALDEN, M.; LEHWALD, S.; DAUM, W. CO stretching vibrations on Pt(111) and Pt(110) studied by sum-frequency generation. **Surface Science**, v. 360, n. 1-3, p. 104-111, 1996.
- 79.PASTOR, E.; RODRIGUEZ, J. L.; IWASITA, T. A spectroscopic proof of a surface equilibrium between on top and bridge bonded CO at Pt(110) in acid solution. **Electrochemistry Communications**, v. 4, n. 12, p. 959-962, 2002.
- 80.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.
- 81.RASCH, B.; IWASITA, T. The electrochemical adsorption and oxidation of acetaldehyde on polycrystalline platinum in acidic solution - a sniftirs study. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 6, p. 989-993, 1990.
- 82.LEUNG, L. W. H.; WEAVER, M. J. Real-time ftr spectroscopy as a quantitative kinetic probe of competing electrooxidation pathways for small organic-molecules. **Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 14, p. 4019-4022, 1988.
- 83.HOLZE, R.; VIELSTICH, W. A simplified spectrometric setup for insitu ir spectroscopy of electrode surfaces using sniftirs. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 11, p. 1629-1634, 1988.

- 84.ZHENG, W. Q.; TADJEDDINE, A. Adsorption processes and structure of water molecules on Pt(110) electrodes in perchloric solutions. **Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 24, p. 13096-13099, 2003.
- 85.IWASITA, T.; RASCH, B.; CATTANEO, E.; VIELSTICH, W. A sniftirs study of ethanol oxidation on platinum. **Electrochimica Acta**, v. 34, n. 8, p. 1073-1079, 1989.
- 86.SHAO, M. H.; ADZIC, R. R. Electrooxidation of ethanol on a Pt electrode in acid solutions: in situ ATR-SEIRAS study. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 12, p. 2415-2422, 2005.
- 87.FRIEDRICH, K. A.; DAUM, W.; DEDERICH, F.; AKEMANN, W. The nonlinear optical response of Pt(111) electrodes in perchloric acid solution: implications for the potential of zero charge. **Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics**, v. 217, n. 5, p. 527-545, 2003.
- 88.SEXTON, B. A. Vibrational-spectra of water chemisorbed on platinum-(111). **Surface Science**, v. 94, n. 2-3, p. 435-445, 1980.
- 89.DAVIS, J. L.; BARTEAU, M. A. Spectroscopic identification of alkoxide, aldehyde, and acyl intermediates in alcohol decomposition on Pd(111). **Surface Science**, v. 235, n. 2-3, p. 235-248, 1990.
- 90.RODES, A.; PASTOR, E.; IWASITA, T. An ftir study on the adsorption of acetate at the basal planes of platinum single-crystal electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 376, n. 1-2, p. 109-118, 1994.
- 91.HOUTMAN, C. J.; BARTEAU, M. A. Divergent pathways of acetaldehyde and ethanol decarbonylation on the Rh(111) surface. **Journal of Catalysis**, v. 130, n. 2, p. 528-546, 1991.
- 92.SEXTON, B. A. Surface vibrations of adsorbed intermediates in the reaction of alcohols with Cu(100). **Surface Science**, v. 88, n. 2-3, p. 299-318, 1979.
- 93.KRATOCHWIL, T.; WITTMANN, M.; KUPPERS, J. Adsorption of ethanol on Ni(100) surfaces. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 64-5, p. 609-617, 1993.
- 94.DAVIS, J. L.; BARTEAU, M. A. Polymerization and decarbonylation reactions of aldehydes on the Pd(111) surface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, n. 5, p. 1782-1792, 1989.
- 95.ATAKA, K.; YOTSUYANAGI, T.; OSAWA, M. Potential-dependent reorientation of water molecules at an electrode/electrolyte interface studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 25, p. 10664-10672, 1996.
- 96.CHEN, D. A.; FRIEND, C. M. Selective and nonselective dehydrogenation in primary alcohols: reactions of ethanol and 1-propanol on co-covered Mo(110). **Langmuir**, v. 14, n. 6, p. 1451-1457, 1998.
- 97.IWASITA, T.; NART, F. C. In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces. **Progress in Surface Science**, v. 55, n. 4, p. 271-340, 1997.

98. GURSAHANI, K. I.; ALCALA, R.; CORTRIGHT, R. D.; DUMESIC, J. A. Reaction kinetics measurements and analysis of reaction pathways for conversions of acetic acid, ethanol, and ethyl acetate over silica-supported Pt. **Applied Catalysis a-General**, v. 222, n. 1-2, p. 369-392, 2001.
99. IWASITA, T.; NART, F. C.; LOPEZ, B.; VIELSTICH, W. On the study of adsorbed species at platinum from methanol, formic-acid and reduced carbon-dioxide via insitu ft-ir spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 37, n. 12, p. 2361-2367, 1992.
100. RODRIGUEZ, J. L.; PASTOR, E.; XIA, X. H.; IWASITA, T. Reaction intermediates of acetaldehyde oxidation on Pt(111) and Pt(100). An in situ FTIR study. **Langmuir**, v. 16, n. 12, p. 5479-5486, 2000.
101. WANG, H. S.; BALTRUSCHAT, H. DEMS study on methanol oxidation at poly- and monocrystalline platinum electrodes: the effect of anion, temperature, surface structure, Ru adatom, and potential. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 19, p. 7038-7048, 2007.
102. CHEN, J. G.; CROWELL, J. E.; YATES, J. T. An eels and tpd study of the adsorption and decomposition of acetic-acid on the Al(111) surface. **Surface Science**, v. 172, n. 3, p. 733-753, 1986.
103. SEXTON, B. A. Structure of acetate species on copper (100). **Chemical Physics Letters**, v. 65, n. 3, p. 469-471, 1979.
104. DAVIS, J. L.; BARTEAU, M. A. Hydrogen-bonding in carboxylic-acid adlayers on Pd(111) - evidence for catemer formation. **Langmuir**, v. 5, n. 6, p. 1299-1309, 1989.
105. HALEY, R. D.; TIKHOV, M. S.; LAMBERT, R. M. The surface chemistry of acetic acid on Pd{111}. **Catalysis Letters**, v. 76, n. 3-4, p. 125-130, 2001.
106. UVDAL, P.; MACKERELL, A. D.; WIEGAND, B. C. Intramolecular vibrational coupling of adsorbates probed using hreels and ab-initio calculations - ethoxides adsorbed on Mo(110). **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 64-5, p. 193-199, 1993.
107. STREET, S. C.; GELLMAN, A. J. Quantitative adsorbate orientation from vibrational spectra: ethoxides on Cu(111). **Journal of Chemical Physics**, v. 105, n. 16, p. 7158-7170, 1996.
108. UVDAL, P.; WELDON, M. K.; FRIEND, C. M. Adsorbate symmetry and fermi resonances of methoxide adsorbed on Mo(110) as studied by surface infrared-spectroscopy. **Physical Review B**, v. 50, n. 16, p. 12258-12261, 1994.
109. HENRY, C. R. Surface studies of supported model catalysts. **Surface Science Reports**, v. 31, n. 7-8, p. 231-325, 1998.
110. FREUND, H.-J. Adsorption of gases on complex solid surfaces. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 36, n. 5, p. 452-475, 1997.
111. FREUND, H.-J. Clusters and islands on oxides: from catalysis via electronics and magnetism to optics. **Surface Science**, v. 500, n. 1-3, p. 271-299, 2002.
112. FRANK, M.; KUHNEMUTH, R.; BAUMER, M.; FREUND, H. J. Vibrational spectroscopy of CO adsorbed on supported ultra-small transition metal particles and single metal atoms. **Surface Science**, v. 454, p. 968-973, 2000.

- 113.CAMPBELL, C. T. Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: structural, electronic and chemisorptive properties. **Surface Science Reports**, v. 27, n. 1-3, p. 1-111, 1997.
- 114.BERTARIONE, S.; SCARANO, D.; ZECCHINA, A.; JOHANEK, V.; HOFFMANN, J.; SCHAUERMANN, S.; FRANK, M. M.; LIBUDA, J.; RUPPRECHTER, G.; FREUND, H. J. Surface reactivity of Pd nanoparticles supported on polycrystalline substrates as compared to thin film model catalysts: infrared study of CO adsorption. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 11, p. 3603-3613, 2004.
- 115.CORDATOS, H.; BUNLUESIN, T.; GORTE, R. J. Study of CO, NO, and H₂ adsorption on model Pd/[alpha]-Al₂O₃(0001) catalysts. **Surface Science**, v. 323, n. 3, p. 219-227, 1995.
- 116.BAUMER, M.; FRANK, M.; HEEMEIER, M.; KUHNEMUTH, R.; STEMPEL, S.; FREUND, H. J. Nucleation and growth of transition metals on a thin alumina film. **Surface Science**, v. 454-456, p. 957-962, 2000.
- 117.BAUMER, M.; FRANK, M.; LIBUDA, J.; STEMPEL, S.; FREUND, H. J. Growth and morphology of Rh deposits on an alumina film under UHV conditions and under the influence of CO. **Surface Science**, v. 391, n. 1-3, p. 204-215, 1997.
- 118.BAUMER, M.; FREUND, H.-J. Metal deposits on well-ordered oxide films. **Progress in Surface Science**, v. 61, n. 7-8, p. 127-198, 1999.
- 119.LIBUDA, J.; FREUND, H.-J. Reaction kinetics on complex model catalysts under single scattering conditions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 19, p. 4901-4915, 2002.
- 120.RUPPRECHTER, G.; UNTERHALT, H.; MORKEL, M.; GALLETTO, P.; HU, L.; FREUND, H.-J. Sum frequency generation vibrational spectroscopy at solid-gas interfaces: CO adsorption on Pd model catalysts at ambient pressure. **Surface Science**, v. 502-503, p. 109-122, 2002.
- 121.SCHAUERMANN, S.; HOFFMANN, J.; JOHÁNEK, V.; HARTMANN, J.; LIBUDA, J. Adsorption, decomposition and oxidation of methanol on alumina supported palladium particles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, p. 3909-3918, 2002.
- 122.UNTERHALT, H.; RUPPRECHTER, G.; FREUND, H. J. Vibrational sum frequency spectroscopy on Pd(111) and supported Pd nanoparticles: CO adsorption from ultrahigh vacuum to atmospheric pressure. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 2, p. 356-367, 2002.
- 123.YUDANOV, I. V.; SAHNOUN, R.; NEYMAN, K. M.; ROSCH, N.; HOFFMANN, J.; SCHAUERMANN, S.; JOHANEK, V.; UNTERHALT, H.; RUPPRECHTER, G.; LIBUDA, J.; FREUND, H. J. CO adsorption on Pd nanoparticles: density functional and vibrational spectroscopy studies. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 1, p. 255-264, 2003.
- 124.DELLWIG, T.; RUPPRECHTER, G.; UNTERHALT, H.; FREUND, H. J. Bridging the pressure and materials gaps: high pressure sum frequency generation study on supported Pd nanoparticles. **Physical Review Letters**, v. 85, n. 4, p. 776-779, 2000.
- 125.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.