

***UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO***  
***INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS***

MAURICIO JAVIER PRIETO

*Sistema modelo de eletrocatalisadores Pt/ Au*  
*para o estudo da eletro-oxidação de etanol*

*São Carlos*

*2011*

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 14/10/ 2011

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Mauricio', with a horizontal line drawn through the middle of the letters.

---

Mauricio Javier Prieto

*Aos meus pais Estela e Eduardo,*

*à minha irmã Laura*

*e à minha amada esposa Emilia.*

***AGRADECIMENTOS***

Ao Professor Dr. Germano Tremiliosi-Filho pela confiança depositada em mim, pelas ideias e as valiosas discussões;

À minha querida esposa Emilia, por todo o apoio e amor dado nos momentos decisivos deste Doutorado;

Aos meus pais, Eduardo e Estela, por ter me ensinado que o conhecimento é um bem eterno e que vale a pena lutar pelos sonhos;

À minha querida irmã por ter me ajudado no caminho que fez com que eu chegasse hoje até aqui;

Aos amigos e colegas de laboratório Daniel, Liliane, Jana Fernandes, Vanessa, Flávio (KoXo), Pietro, Bruno, Emerson, Eduardo, Roberto, José, Marcinha, Dionisio, Fábio (Roraima), Tung, Melina, Fernanda, Gustavo Ciniciato, Sabrina, Luciano e Raphael Nagao pelos bons momentos compartilhados;

Ao Dr. Juarez da Silva e ao Professor Ubirajara pelas discussões científicas de grande proveito;

Aos técnicos Janete, Maristela, Jonas, Valdecir e Mauro pela ajuda desinteressada ao longo destes anos de trabalho;

A Silvia, Andréia e Gustavo pela ajuda ao longo destes anos;

Ao grupo do Laboratório de Física de Superfícies do Instituto de Física Gleb Wataghin- UNICAMP pelas medidas de espectroscopia de fotoelétrons;

Ao CNPq pela bolsa concedida.

*"When you look at yourself from a universal standpoint,  
something inside always reminds or informs you that  
there are bigger and better things to worry about"*

*-Albert Einstein*

## RESUMO

No presente trabalho propõe-se o uso de substratos de Au poli e monocristalinos modificados superficialmente com Pt para o estudo da reação de oxidação de etanol. Serão apresentados os resultados obtidos no estudo da influência da concentração superficial de Pt depositada na distribuição dos produtos da eletrooxidação de etanol. Os resultados mostram que no caso do sistema Pt/Au-poli, a superfície de Au que possui o menor teor superficial de Pt depositada tem uma habilidade maior para quebrar a ligação C-C. Porém quanto menor a quantidade de Pt depositada na superfície de Au, maior o efeito de desativação. Estes comportamentos são explicados pelas estruturas superficiais formadas pelos depósitos. Adicionalmente, são apresentados os resultados obtidos no estudo sistemático da influência de defeitos superficiais nos substratos de Au na atividade catalítica de camadas de Pt. Os resultados sugerem que, mesmo que os substratos de Au não estejam em contato com a solução eletrolítica devido ao grau de cobertura utilizado, a presença de defeitos nos substratos de Au induzem variações na distribuição de produtos resultantes da eletrooxidação de etanol. Mais especificamente, quanto maior é a densidade de defeitos nos substratos de Au a via de produção de ácido acético é favorecida, com a consequente inibição na produção de CO<sub>2</sub>.

## **ABSTRACT**

*In this work we propose the use of poly and single crystalline Au surfaces modified with Pt as a model system of core-shell nanoparticles to study the ethanol oxidation reaction (EOR). Results regarding the study of the influence of Pt coverage on the product yields of EOR are presented. The results show that in the case of the Pt/Au-poly system, the Au surface modified with lower amounts of Pt has a higher ability to break the C-C bond present in the ethanol molecule. On the other hand, deposits having small amounts of Pt suffer a faster deactivation due to CO poisoning. This behavior is explained by the structure adopted by the catalytic layer. Additionally, results regarding the study of the influence of defects on the Au surfaces on the catalytic behavior of Pt layer will be shown. The results suggest that, even though Au active sites are not in contact with electrolytic solution, the defects lying under the Pt layer influence the catalytic response of the layer. Specifically, as the step density in the Au substrate increases, the acetic acid path is privileged over the CO<sub>2</sub> production path.*

---

**Lista de Figuras**

- Figura 1.** Esquema de reação extraído da ref. [12] para a eletrooxidação de etanol sobre eletrodos de Pt(hkl) modificados superficialmente com Os 20
- Figura 2.** Imagens STM operado em ultra alto vácuo de uma superfície de Au policristalino (A) e Au(111) (B-D). Destaque em Fig. D: retículo superficial mostrando o arranjo hexagonal superficial, característico do plano 111. 23
- Figura 3.** Modelo das superfícies utilizadas no presente trabalho. A) 111, B) 554, C) 775, D) 332. Modelo da superfície (110) é mostrado na figura (E) com fins comparativos. 29
- Figura 4.** Série de voltamogramas da superfície Pt/Au(775) coletados durante o processo de regeneração do substrato de Au em  $0,1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ HCl} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ .  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . 31
- Figura 5.** Voltamogramas de deposição de Cu por DRS em  $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CuSO}_4 + 0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  nos diferentes substratos de Au(hkl) antes e depois de ter sido submetido ao processo de regeneração.  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ . 32
- Figura 6.** Representação esquemática da interface eletroquímica extraída da ref.[61]. 34
- Figura 7.** Representação esquemática do programa de potencial aplicado durante o experimento (A) e da resposta eletroquímica registrada (B). 35
- Figura 8.** Representação esquemática do programa de potencial aplicado durante o experimento (A), dos perfis de concentração da espécie eletroativa na interface eletrodo | solução (B) e da resposta eletroquímica registrada (C). 36
- Figura 9.** Representação esquemática do arranjo experimental utilizado nos experimentos de XPS. 38

- Figura 10.** Célula espectroeletróquímica utilizada nos experimentos de FTIR *in situ* com substratos mono e policristalinos. Desenho reproduzido da ref. [66]. 42
- Figura 11.** A) Voltamogramas registrados para o eletrodo policristalino de Au em:  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$  (preto) e  $50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CuSO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$  (azul). B) Voltametria cíclica de deposição de Cu na mesma solução que A (azul) para diferentes potenciais de corte. 44
- Figura 12.** Voltametria cíclica dos depósitos de Pt (azul e vermelho) e para Pt policristalina (preto) obtidos em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ . 45
- Figura 13.** Voltamogramas obtidos a partir da variação de  $E_{\text{corte anódico}}$  de 1,0 a 1,7 V ( $\Delta E_{\text{corte}} = 0,1 \text{ V}$  para  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  (A,B) e  $\text{Pt}^{\text{II}}$  (C,D)). 47
- Figura 14.** Diagrama de fases do sistema Pt-Au extraído da ref. [75]. 48
- Figura 15.** Voltamograma cíclico de Pt policristalina em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$  com diferentes potenciais de corte conforme indicado na figura. 49
- Figura 16.** Área da banda de  $\text{CO}_2$  ( $2343 \text{ cm}^{-1}$ ) formado a partir da oxidação de uma monocamada de CO previamente adsorvido em  $0,05 \text{ V}$ . 54
- Figura 17.** A) Perfis voltamétricos e B) perfis cronoamperométricos da reação de eletro-oxidação de etanol para os depósitos de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  e  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  conforme indicado na legenda da figura. 55
- Figura 18.** Série de espectros coletada durante a aplicação do programa de potencial para o substrato de Au modificado com  $\text{Pt}^{\text{II}}$  em  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ . 56
- Figura 19.** Quantidade dos principais produtos da oxidação de etanol em função do potencial aplicado. A)  $\text{CO}_2$ , B)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e C)  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . 58

- Figura 20.** Razão R avaliada a partir das quantidades  $Q$  calculadas para os principais produtos da oxidação de etanol obtidas dos experimentos de FTIR *in situ*. 61
- Figura 21.** Espectro XPS da amostra de  $Pt^{IV}$ . (A) linha  $4p_{3/2}$  de Pt e (B) linhas  $4d$  de Pt e Au. A linha contínua preta em cada figura representa o resíduo do ajuste, calculado como a diferença entre o espectro experimental e o calculado. 63
- Figura 22.** Voltamogramas das superfícies vicinais em  $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . (A) Au(111), (B) Au(554), (C) Au(775) e (D) Au(332). 67
- Figura 23.** Voltamogramas das superfícies vicinais de Au em  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . (A) Au(111), (B) Au(554), (C) Au(775) e (D) Au(332). 68
- Figura 24.** Voltamograma para Pt(110) extraído da referência [94].  $[\text{HClO}_4] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . 669
- Figura 25.** Voltamogramas de oxidação de CO em solução para todas as superfícies vicinais de Au. Solução eletrolítica:  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$  saturado com CO.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . 70
- Figura 26.** Modelo para a oxidação de CO nas superfícies vicinais de Au estudadas, criado a partir da interpretação dos resultados experimentais. 73
- Figura 27.** Voltametria cíclica das superfícies vicinais de Au em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$  (vermelho) e  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$  (preto).  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . (A) Au(111), (B) Au(554), (C) Au(775) e (D) Au(332). 74
- Figura 28.** Perfis voltamétricos da deposição de Cu por DRS nas superfícies vicinais de Au em  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4 + 0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ . (A) Au(111), (B) Au(554), (C) Au(775) e (D) Au(332). 77

- Figura 29.** Voltamogramas das camadas de Pt depositadas nas diferentes faces de Au conforme indicado na figura. (A-D)  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; (E-H)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  79
- Figura 30.** Voltamogramas extraídos da literatura para diferentes superfícies vicinais de Pt pura. A) Pt(111) [102]; B) Pt(554)[102]; C) Pt(775) (linha descontinua)[17] e D) Pt(332) (linha contínua) [17]. 80
- Figura 31.** Voltamogramas obtidos para a oxidação de uma monocamada de CO pré-adsorvida a  $0,1 \text{ V}$  para todas as superfícies vicinais de Au modificadas por Pt. Solução eletrolítica:  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ .  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . (A) Au(554), (B) Au(775) e (C) Au(332). 83
- Figura 32.** Voltametria cíclica dos depósitos de Pt antes e depois de stripping de CO. Solução eletrolítica:  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ .  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . 85
- Figura 33.** Série de espectros de FTIR *in situ* coletados durante a oxidação de uma monocamada de CO adsorvida em  $0,1 \text{ V}$  aplicando uma varredura de potencial de  $0,1$  a  $0,9 \text{ V}$ . N° de interferogramas coletados: 100. Resolução:  $8 \text{ cm}^{-1}$ . 87
- Figura 34.** Voltamogramas para oxidação de etanol sobre Pt/Au(hkl). Orientação cristalográfica do substrato de Au conforme indicado na figura. Solução:  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  etanol +  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ .  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . 89
- Figura 35.** Séries de espectros coletados durante a varredura anódica para a oxidação de etanol sobre Pt/Au(554). N° de interferogramas coletados: 60. Resolução:  $8 \text{ cm}^{-1}$ . (A) banda associada à formação de  $\text{CO}_2$ , (B) banda de  $\text{CO}_{\text{Linear}}$ , (C) região do espectro mostrando as bandas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e  $\text{CH}_3\text{CHO}$  centradas em  $1280$  e  $933 \text{ cm}^{-1}$ , (D) região do espectro mostrando o estiramento C-H dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  de etanol e (E) banda associada à formação de espécie CO adsorvida em uma configuração diferente da forma ponte ou linear. 91

- Figura 36.** Valores de área em função do potencial aplicado calculados a partir da banda de estiramento assimétrico O-C-O na molécula de  $\text{CO}_2$  centrada em  $2343 \text{ cm}^{-1}$ . (A-C) Pt/Au(554), (D-F) Pt/Au(775) e (G-I) Pt/Au(332). Valores mostrados nas figuras C, F e I foram calculados após reprocessamentos dos espectros tomando como espectro de referência aquele coletado em 1,2 V. As setas na figura indicam o sentido da varredura de potencial. 92
- Figura 37.** Valores de área em função do potencial aplicado calculados a partir da banda de estiramento assimétrico O-C-OH na molécula de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  centrada em  $1280 \text{ cm}^{-1}$ . (A-C)Pt/Au(554), (D-F)Pt/Au(775) e (G-I)Pt/Au(332). Valores mostrados nas figuras C, F e I foram calculados após reprocessamentos dos espectros tomando como espectro de referência aquele coletado em 1,2 V. As setas na figura indicam o sentido da varredura de potencial. 93
- Figura 38.** Área da banda de CO ( $2040 \text{ cm}^{-1}$ ) calculada a partir dos espectros de FTIR *in situ* para a eletrooxidação de etanol em função de  $1/(n-2/3)$ , sendo  $n$  o número de átomos no terraço do substrato vicinal de Au. Valores calculados para potenciais de eletrodo de 0,6 V (A), 0,7 V (B) e 0,8 V (C) 95
- Figura 39.** Áreas da banda centrada em  $933 \text{ cm}^{-1}$  em função do potencial de eletrodo para as diferentes superfícies vicinais de Au modificadas com Pt. 96
- Figura 40.** Área das bandas centradas em  $2343 \text{ cm}^{-1}$  (A) e  $1280 \text{ cm}^{-1}$  (B) em função do potencial de eletrodo para a eletrooxidação de etanol. Superfícies Pt/Au(775) antes ( $\circ$ ) e depois ( $\square$ ) de ser submetido a tratamento com CO. 98

---

*Lista de Tabelas*

<i>Tabela 1 - Tipos e características das principais células a combustível. Dados extraídos da ref. [1]</i>	<b>18</b>
<i>Tabela 2 - Algumas propriedades dos substratos monocristalinos usados no presente trabalho. Dados extraídos das ref. [56-60].</i>	<b>29</b>
<i>Tabela 3 - Valores de área de dessorção de H para os depósitos de Pt calculados a partir dos voltamogramas da Fig. 13.</i>	<b>50</b>
<i>Tabela 4 - Atribuição das bandas presentes nos espectros da Figura 18.</i>	<b>57</b>
<i>Tabela 5 - Parâmetros extraídos da deconvolução dos espectros XPS para as amostras de Pt<sup>II</sup> e Pt<sup>IV</sup>.</i>	<b>63</b>
<i>Tabela 6 - Potenciais de pico extraídos dos voltamogramas da Figura 22.</i>	<b>68</b>
<i>Tabela 7 - Momento dipolar em Debye (D) de monóxido de carbono e água [100].</i>	<b>72</b>
<i>Tabela 8 - Carga da região de formação de óxido para todas as faces de Au na presença e ausência de etanol.</i>	<b>75</b>
<i>Tabela 9 - Valores de potencial de pico (<math>E_{pico}</math>) extraídos dos voltamogramas mostrados na Fig. 28.</i>	<b>77</b>
<i>Tabela 10 - Valores de E dos picos observados nos voltamogramas da Fig. 29.</i>	<b>81</b>
<i>Tabela 11 - <math>E_{pico}</math> extraído dos voltamogramas mostrados na Figura 31.</i>	<b>84</b>
<i>Tabela 12 - Carga faradaica associada à dessorção de H calculada a partir dos voltamogramas da Fig. 32.</i>	<b>85</b>

*Lista de Abreviaturas e Símbolos*

AFC	Célula a combustível alcalina
CO <sub>ads</sub>	Molécula de monóxido de carbono adsorvida à superfície do eletrodo
DFT	Teoria de densidade funcional
ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
E	Potencial de eletrodo
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
MCFC	Célula a combustível de carbonato fundido
OPD	sigla em inglês para o termo deposição em regime de sobrepotencial
PEMFC	Célula a combustível de membrana trocadora de prótons
PAFC	Célula a combustível de ácido fosfórico
STM	Microscopia de tunelamento de elétrons
UHV	Ultra alto vácuo
DRS	Deposição em regime de subtensão
V	Volt
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
$\theta$	Grau de cobertura superficial de uma dada espécie
$\Phi$	Função trabalho
$\mu$	Momento dipolar
EL	Energia de Ligação

**SUMÁRIO**

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>23</b>
<b>2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>24</b>
2.1 Reagentes utilizados	24
2.2 Preparação das superfícies estudadas	24
2.2.1 Substrato de Au policristalino	24
2.2.2. Substratos de Au monocristalinos	26
2.3 Técnicas e Equipamentos utilizados	30
2.3.1 Voltametria cíclica e cronoamperometria	30
2.3.2 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	35
2.3.3 Espectroscopia de infravermelho in situ com transformada de Fourier (FTIR in situ)	37
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>41</b>
3.1 Substrato de Au policristalino	41
3.1.1 Preparação dos depósitos de Pt	41
3.1.2 Estabilidade eletroquímica dos depósitos de Pt	44
3.1.3 Eletro-oxidação de CO e etanol	50
3.1.4 Caracterização dos depósitos de Pt por espectroscopia XPS	60
3.2 Substratos de Au monocristalino: Superfícies vicinais	64
3.2.1 Caracterização das superfícies vicinais de Au.	64
3.2.2 Modificação superficial dos substratos pela Pt.	74
3.2.3 Caracterização dos substratos Pt/Au(hkl)	77
3.2.4 Oxidação de uma monocamada de CO adsorvida sobre Pt/Au(hkl)	81
3.2.5 Oxidação de etanol sobre Pt/Au(hkl)	86
<b>4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	<b>98</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>101</b>

## ***1. INTRODUÇÃO***

---

Nas últimas décadas muito esforço tem sido feito por grupos de pesquisa ao redor do mundo para desenvolver a tecnologia necessária visando garantir um uso eficiente das fontes de energia, destacando-se dentre elas as fontes de energia renováveis. Uma potencial solução para resolver problemas ambientais associados a combustíveis fósseis é o desenvolvimento de células a combustível com aplicabilidade tecnológica. Uma célula a combustível é um dispositivo eletroquímico que transforma a energia química contida nas ligações químicas presentes nas moléculas de combustível em eletricidade de forma direta, altamente eficiente e com baixo nível de emissão de poluentes. Entretanto, a diferença com pilhas e baterias comuns é que estes dispositivos necessitam de uma alimentação contínua de combustível para operar de modo continuado.

É aguardado que as células a combustível tornem-se uma importante fonte de energia limpa no futuro não muito distante. Estes dispositivos podem encontrar aplicações tecnológicas, como por exemplo, na geração de eletricidade em áreas remotas, tração de veículos automotivos ou como fonte de energia para equipamentos portáteis. Basicamente, uma célula a combustível é composta de dois eletrodos porosos separados entre si por um eletrólito. No ânodo ocorre a oxidação do combustível juntamente com a formação de prótons. Estes prótons migram através do eletrólito até atingir o eletrodo positivo, cátodo, onde acontece a reação de redução do oxigênio do ar, com a consequente formação de água. Para completar o processo, elétrons (provenientes da reação de oxidação do combustível no ânodo) circulam pelo circuito externo, sendo capazes de realizar trabalho elétrico.

Diversos tipos de células a combustíveis são conhecidos, podendo ser classificados de acordo com o tipo de eletrólito que é utilizado. Na Tabela 1 são mostrados os principais tipos de células a combustíveis e algumas características das mesmas. Dentre todas as células a combustíveis apresentadas, a PEMFC é a que maior atenção tem recebido nas últimas décadas, devido à baixa temperatura de operação (60-80 °C) e a possibilidade de usar diretamente na célula alcoóis de estrutura química relativamente simples, tais como metanol, etanol e mais recentemente glicerol, como fonte local de hidrogênio. Este tipo particular de célula é conhecido como célula a combustível de álcool direto (DAFC) e tem a vantagem de que o combustível (álcool) pode ser obtido a partir de fontes de biomassa.

**Tabela 1.** Tipos e características das principais células a combustível. Dados extraídos da ref. [1]

<i>Tipo de Célula</i>	<i>Eletrólito</i>	$T_{\text{operação}}$ / °C	<i>Transportador de Carga</i>
<b><i>Eletrólito Polimérico (PEMFC)</i></b>	Membrana de intercâmbio iônico hidratada	60-80	H <sup>+</sup>
<b><i>Ácido Fosfórico (PAFC)</i></b>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> imobilizado em SiC	205	H <sup>+</sup>
<b><i>Carbonato Fundido (MCFC)</i></b>	Carbonatos fundidos e imobilizados em LiAlO <sub>2</sub>	650	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
<b><i>Óxidos Sólidos (SOFC)</i></b>	Perovskitas	600-1000	O <sup>2-</sup>
<b><i>Alcalina (AFC)</i></b>	35-50% KOH	65-220	OH <sup>-</sup>

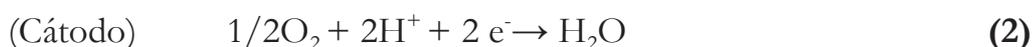
Entretanto, a operação em baixas temperaturas nas PEMFC (60 – 80 °C) requer o uso de materiais eletródicos de elevada atividade catalítica para compensar a deficiência cinética do processo eletroquímico, fator que não resulta limitante em células que operam em temperaturas elevadas. Neste sentido, as pesquisas na área de novos materiais catalisadores, tanto do ponto de vista fundamental quanto tecnológico, são de extrema relevância, uma vez que dependerá do desempenho catalítico do material eletródico a aplicabilidade em sistemas reais.

Dentre todos os metais, a platina é o material catalisador mais eficiente para uma grande variedade de reações, razão pela qual este metal é escolhido como fase catalítica principal dos ânodos e cátodos de células tipo PEM.

No caso específico de células que operam usando etanol como combustível, o fenômeno de desativação do catalisador pela forte adsorção de CO é de extrema importância, uma vez que CO é o intermediário de reação responsável pela produção de CO<sub>2</sub>, a via que envolve a transferência do maior número de elétrons. Entretanto, o produto majoritário da reação de oxidação de etanol em eletrodos à base de Pt é o ácido acético [2]. A oxidação eletroquímica direta do etanol formando dióxido de carbono é dada pela equação abaixo:



a qual deve estar acoplada com a reação de redução do oxigênio, através de:



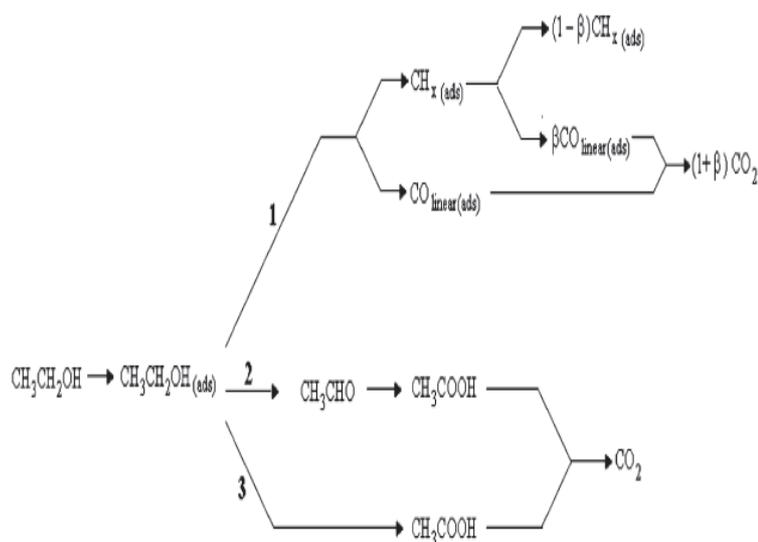
dando como resultado a reação global:



A principal dificuldade para o emprego do etanol em células a combustível é a baixa densidade de corrente obtida devido ao processo de auto-envenenamento promovido pela forte adsorção, sobre platina, das espécies intermediárias da reação. Estas espécies podem ser CO, CH<sub>x</sub> ou outras contendo um (C<sub>1</sub>) ou dois (C<sub>2</sub>) átomos de carbonos [3-11]. Os venenos superficiais do tipo C<sub>1</sub> precisam de alta disponibilidade de espécies oxigenadas superficiais, como fonte de oxigênio, para se oxidarem a CO<sub>2</sub>. O principal problema intrínseco é o bloqueio, que a molécula a ser oxidada (álcool) sofre, para atingir os sítios ativos da superfície eletródica, que foram previamente ocupados pelos intermediários reacionais fortemente adsorvidos. Adicionalmente, há uma necessidade de se atingir altos potenciais

anódicos para quebrar a ligação C — C presente na molécula de etanol a fim de promover a oxidação completa do álcool a  $\text{CO}_2$ .

Uma análise dos estudos fundamentais reportados na literatura revela que a reação de oxidação de etanol é um processo altamente complexo que leva a formação de acetaldeído e ácido acético, além do  $\text{CO}_2$  [2, 3, 12-16]. Um possível mecanismo que ilustra a complexidade do processo, proposto por Pacheco e colaboradores [12, 13] para o sistema  $\text{Pt}(hkl)/\text{Os}$ , é apresentado na Figura 1. De forma geral, as etapas mostradas na Figura 1 são seguidas pela maioria dos materiais catalisadores a base de Pt.



**Figura 1.** Esquema de reação extraído da ref. [12] para a eletrooxidação de etanol sobre eletrodos de  $\text{Pt}(hkl)$  modificados superficialmente com Os.

De forma geral, os catalisadores usados em células a combustível consistem de nanopartículas metálicas (2 – 15 nm) ancoradas em partículas de carbono (80 – 200 nm) de alta área superficial ( $> 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). No intuito de modificar o comportamento eletrocatalítico da Pt para tornar os catalisadores a base de Pt mais eficientes, pequenas quantidades de metais diferentes da Pt são adicionadas aos mesmos, dando origem aos chamados catalisadores binários (Pt-M) [7, 15-20] ou ternários (Pt- $\text{M}_1$ - $\text{M}_2$ ) [21-24], sendo  $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}, \text{Sn}, \text{Ir}, \text{Rh}, \text{Mo}, \text{Co}$ , etc. As vias

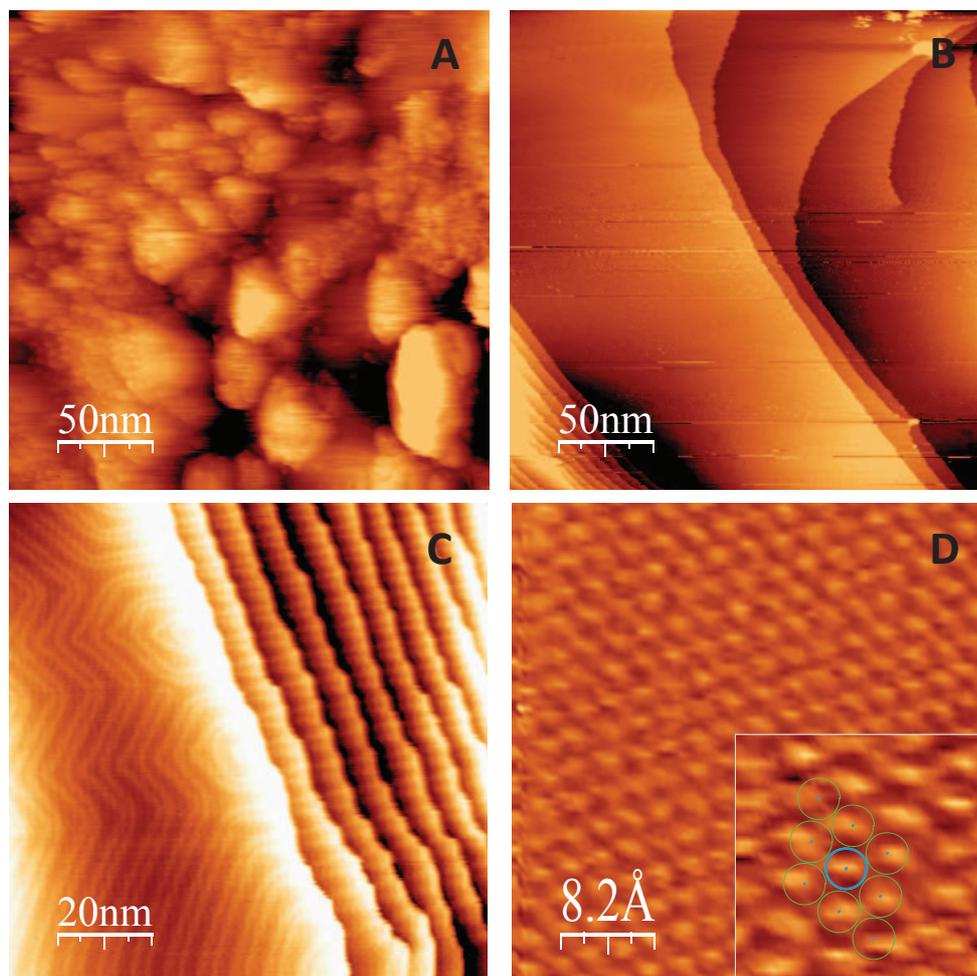
pelas quais o segundo metal atua vêm sendo discutido na literatura, podendo ser principalmente de dois tipos: (i) o mecanismo bifuncional [25] e/ou, (ii) o efeito eletrônico [26]. De maneira geral, no mecanismo bifuncional, o metal modificador da platina tem a finalidade de formar espécies oxigenadas em potenciais mais baixos que a platina, favorecendo assim a oxidação dos contaminantes superficiais (principalmente  $\text{CO}_{\text{ads}}$ ). Já no efeito eletrônico, o segundo metal, ao mudar a estrutura eletrônica da platina, modifica a força de ligação de espécies adsorvidas (e.g.  $\text{Pt-CO}_{\text{ads}}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , etc), facilitando a oxidação destas espécies e/ou a liberação do sítio ativo no substrato. Possivelmente, ambos os efeitos ocorrem de forma conjunta, podendo um predominar por sobre o outro dependendo das características específicas do segundo átomo metálico no sistema Pt-M.

Nos últimos anos, um novo conceito de catalisadores foi introduzido, onde monocamadas de metais nobres suportados em nanopartículas de metais não nobres são empregadas como fase catalítica, reduzindo assim o custo associado com as altas cargas de Pt empregadas na camada catalítica nas ligas utilizadas até então [27, 28]. Adicionalmente, estes tipos de materiais oferecem a possibilidade de modificar, em escala atômica, a estrutura da fase catalítica, induzindo desta forma efeitos geométricos e/ou eletrônicos na fase ativa do material catalítico. Inicialmente, estes catalisadores foram testados com grande sucesso para a reação de redução de oxigênio por Adzic e colaboradores [29-31] e trabalhos menos abrangentes foram reportados visando o estudo da oxidação de metanol e ácido fórmico [32-34] sobre este tipo de materiais. Entretanto, a reação de eletrooxidação de etanol sobre este tipo de catalisadores não tem sido amplamente estudada [35].

Dentre todos os sistemas bimetálicos, o sistema Pt-Au tem sido muito estudado nos últimos anos devido à grande relevância deste sistema na área de catálise heterogênea [36, 37] e eletrocatalise [17-24]. Superfícies poli e monocristalinas de baixo índice de Miller são comumente usadas para o estudo de

catalisadores modelo. No caso particular de substratos monocristalinos, o arranjo atômico superficial relativamente simples e previsível permite uma correlação entre atividade catalítica e estrutura superficial do material [25]. Já os substratos policristalinos resultam de grande utilidade quando os objetivos do estudo estão voltados apenas às propriedades da camada catalítica e como elas variam com variáveis como teor superficial, composição superficial em camadas multicomponentes, etc.

Em princípio, a morfologia superficial de um substrato policristalino é bem diferente daquela de um substrato monocristalino, independentemente da orientação cristalográfica superficial deste último. De forma geral, uma superfície policristalina de um dado material consiste de um grande número de domínios monocristalinos orientados em muitas direções distintas, tornando complicada uma correlação entre as propriedades estruturais do material catalítico com a atividade do mesmo. Já as superfícies monocristalinas consistem em um único domínio superficial com um arranjo atômico específico que depende tanto da simetria do cristal quanto do plano cristalográfico em questão. Estas características são evidenciadas por meio do uso de técnicas como a microscopia de tunelamento de elétrons (STM), que permitem obter a topografia da superfície [38-40]. Um exemplo é apresentado na Figura 2 onde imagens STM obtidas em ambiente de ultra alto vácuo de dois substratos de Au submetidos ao mesmo tratamento de limpeza são mostradas. A Figura 2A mostra a característica desordenada de uma superfície de Au policristalino. Nas Figuras B-D mostra-se a topografia superficial de um substrato de Au(111) com o ordenamento característico de uma superfície monocristalina. Adicionalmente na Figura 2D é mostrada uma imagem ampliada da superfície de Au(111), evidenciando o empacotamento atômico característico desta face cristalográfica para materiais cúbicos de face centrada (fcc).



**Figura 2.** *Imagens STM operado em ultra alto vácuo de uma superfície de Au policristalino (A) e Au(111) (B-D). Destaque em Fig. D: retículo superficial mostrando o arranjo hexagonal superficial, característico do plano 111.*

Nas últimas décadas, muita atenção tem sido dada aos estudos com superfícies monocristalinas de alto índice de Miller [41-45], embora estes estudos tenham sido realizados com superfícies de materiais cataliticamente ativos para uma dada reação [46-50]. A vantagem do uso destas superfícies escalonadas é que permitem examinar de forma controlada a função e a relevância dos defeitos presentes em superfícies policristalinas mais complexas ou até mesmo em nanopartículas. De forma geral, estas superfícies consistem em terraços com orientação cristalográfica precisa, alternados por degraus de altura monoatômica com orientação

cristalográfica definida. Frequentemente estas superfícies são representadas pela notação  $[n (h_t k_t l_t) \times (h_d k_d l_d)]$ , onde  $n$  é o número de átomos que definem o comprimento do terraço e os termos  $(h_t k_t l_t)$  e  $(h_d k_d l_d)$  representam as orientações cristalográficas do terraço e do degrau, respectivamente.

O efeito dos defeitos superficiais em muitos processos catalíticos é amplamente reconhecido na literatura (ver e.g. [51]). Vários trabalhos foram publicados nas últimas décadas orientados ao estudo da influência destes defeitos em sistemas modelos em reações de interesse catalítico. Porém, a maioria dos estudos encontrados na literatura foram realizados utilizando superfícies vicinais de metais ativos para alguma reação de interesse, como Pt, Rh ou outro metal nobre.

Finalmente, uma questão interessante acerca da aplicação do sistema Pt-Au no estudo da reação de eletrooxidação de etanol é que Au, usado como suporte da camada catalítica, é inativo para esta reação em meio ácido, uma vez que apresenta uma baixa energia de adsorção de CO [52] comparado com Pt [53], e uma baixa eficiência da quebra da ligação C-C [54]. Isto o torna um candidato interessante como substrato para o estudo das propriedades da camada cataliticamente ativa. Desta forma, as variações observadas na atividade catalítica podem ser relacionadas apenas com a modificação nas propriedades de camadas cataliticamente ativas, que podem por sua vez ser induzidas pelo substrato de Au.

---

## Objetivos

Para estudar o comportamento catalítico do sistema Pt-Au foram utilizados dois tipos de substratos de Au. Os objetivos estabelecidos dependem do tipo de substrato de Au utilizado nos estudos, a saber:

- *Sistema Pt/ Au policristalino:*

- Determinar a influência da quantidade superficial de Pt depositada sobre um substrato policristalino de Au na reação de eletrooxidação de etanol através do uso de técnicas eletroquímicas e espectroscópicas.

- Tentar estabelecer uma correlação entre as propriedades estruturais-eletrônicas destes depósitos, determinadas a partir de espectroscopia de fotoelétrons (XPS), e a resposta catalítica dos mesmos.

- *Sistema Pt/ Au(hkl):*

- Depositar Pt sobre substratos monocristalinos de Au de alto índice de Miller, e caracterizar os mesmos por métodos eletroquímicos.

- Estudar a reatividade destes substratos modificados frente a oxidação de etanol e de monóxido de carbono.

- Tentar estabelecer uma correlação entre a densidade de defeitos do substrato de Au e a atividade catalítica da Pt.

---

## 2. Procedimento Experimental

---

### 2.1 Reagentes utilizados

Todas as soluções utilizadas nos experimentos foram preparadas a partir de água deionizada MilliQ (18 M $\Omega$  cm) e dos reagentes:

- ❖ HClO<sub>4</sub> 70-72 %, Sigma Aldrich, ACS reagent;
- ❖ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 99,9999%, AlfaAesar, metals basis;
- ❖ CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O 99,999 %, Sigma Aldrich;
- ❖ CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH 99,9 %, Merck, pro analysis;
- ❖ CH<sub>3</sub>COOH 100 %, J. T. Baker;
- ❖ K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, 99,9%, Sigma Aldrich.
- ❖ H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 99,9%, Sigma Aldrich.
- ❖ CO, White Martins;
- ❖ Ar 4.8, White Martins (utilizado para purgar as soluções eletrolíticas)

### 2.2 Preparação das superfícies estudadas

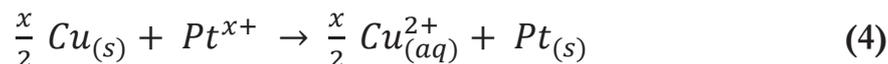
#### 2.2.1 Substrato de Au policristalino

O eletrodo de trabalho utilizado nos experimentos eletroquímicos consiste em um cilindro de Au policristalino (99,999%, Mateck GmbH) com aproximadamente

0,3 cm<sup>2</sup> de área geométrica, embutido em um cilindro de teflon,. Já para os experimentos de FTIR *in situ* foi utilizado um disco de Au policristalino (99,999%, Mateck GmbH) de aproximadamente 0,8 cm<sup>2</sup> de área geométrica. Ambos os eletrodos foram submetidos a etapas de polimento mecânico, primeiramente em lixa (nº 4000) usando álcool etílico como lubrificante, seguido de polimentos com suspensões de alumina 9; 6; 3; 0,3 e 0,05 µm sobre feltros Microcloth® Buehler. Entre cada etapa de polimento os eletrodos foram colocados em banho de ultrassom para retirar as impurezas e restos de material abrasivo.

A limpeza e estado superficial dos eletrodos de trabalho foi conferida usando a técnica de voltametria cíclica em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HClO<sub>4</sub> e comparando os perfis voltamétricos obtidos com dados reportados na literatura.

A modificação da superfície policristalina de Au pela Pt foi realizada empregando uma metodologia previamente descrita na literatura [28]. A primeira etapa consiste na determinação da janela de potencial na qual ocorre a deposição no regime de subtensão (DRS) de Cu. Desta forma, uma monocamada de Cu é depositada na superfície do substrato de Au a partir de uma solução 0,05 mol L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub> + 0,1 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub>. Uma vez que a monocamada é depositada o eletrodo é retirado da célula eletroquímica e transferido a uma célula contendo uma solução 0,2 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> ou K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, previamente desoxigenada com Ar. Nesta etapa, os átomos de Cu presentes na monocamada previamente depositada por DRS são deslocados por átomos de Pt vindos da solução de troca. Este processo é conhecido como troca galvânica e pode ser representado pela seguinte equação:

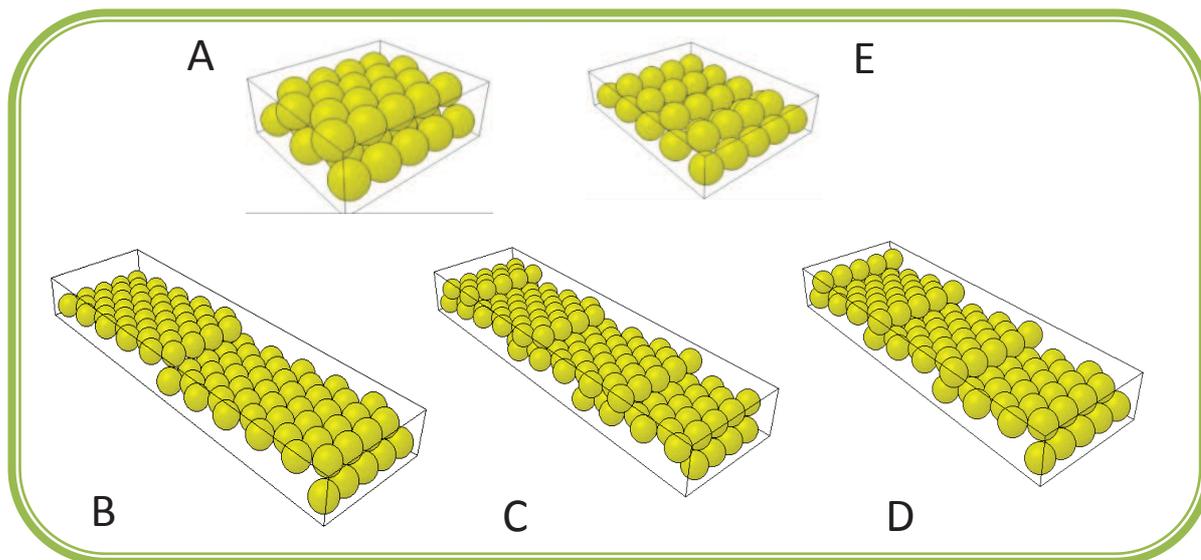


onde x representa a carga formal dos íons de Pt em solução. De acordo com a relação de cargas Pt:Cu (1:1 ou 1:2), é possível depositar somente uma ou meia monocamada de Pt a partir dos sais usados. O eletrodo foi deixado em contato com estas soluções por 10 minutos para garantir uma troca completa dos átomos

de Cu pela Pt. As superfícies de Au assim modificadas se constituíram nos eletrodos de trabalho que foram utilizados para conduzir todos os experimentos. Os depósitos obtidos a partir da solução de  $Pt^{2+}$  foi aqui denominado de depósito de  $Pt^{II}$ , enquanto que o depósito resultante de solução contendo  $Pt^{4+}$  foi aqui denominado de depósito de  $Pt^{IV}$ .

### *2.2.2. Substratos de Au monocristalinos*

Os substratos monocristalinos usados nas medidas foram Au(111), Au(554), Au(775) e Au(332). Com exceção de Au(111), todas as superfícies pertencem à família representada por  $[n(111) \times (111)]$ , onde  $n$  representa o número de átomos de Au que conformam o terraço e o primeiro e segundo termo entre parênteses corresponde à orientação cristalográfica superficial do terraço e do degrau, respectivamente. Estes substratos são também conhecidos como superfícies vicinais devido à proximidade de orientação com o plano basal (111). Considerando que a junção de um degrau (111) com um terraço vizinho da mesma orientação cristalográfica forma um sítio (110), estas superfícies podem também ser expressas como  $[(n-1)(111) \times (110)]$  [55]. Na Figura 3 mostram-se os modelos das superfícies vicinais de Au usadas no presente trabalho, juntamente com aqueles de Au(111) e Au(110) para comparação.



**Figura 3.** Modelo das superfícies utilizadas no presente trabalho. A) 111, B) 554, C) 775, D) 332. Modelo da superfície (110) é mostrado na figura (E) com fins comparativos.

Na Tabela 2 são apresentadas algumas propriedades das superfícies vicinais usadas no presente trabalho juntamente com as correspondentes a Au(110) de forma comparativa

**Tabela 2-** Algumas propriedades dos substratos monocristalinos usados no presente trabalho. Dados extraídos das ref. [56-60].

Parâmetro	Au(111)	Au(554)	Au(775)	Au(332)	Au(110)
$n(111) \times (111)$	-	10	7	6	-
$n(111) \times (110)$	-	9	6	5	2
<b>Densidade de ligações quebradas</b>					
$d_{bb} / a^2$	6,92	7,38	-	7,67	8,48
<b>Densidade atômica superficial</b>					
$10^{15} / \text{at. cm}^{-2}$	1,5	1,62	1,648	1,66	1,84
$Q_{\text{teórica}} / \mu\text{C cm}^{-2}$	240,3	259,04	262	265,9	294,8
$Q_{\text{Exp}} / \mu\text{C}$	204,47	223,0	223,23	211,71	456
<b>Densidade de degraus / nm<sup>-2</sup></b>	-	1,70	2,97	3,65	-
<b>Cumprimento do terraço / Å</b>	-	27	16,2	13,5	-
$E_{\sigma=0} / V$	0,33	0,172	-	0,064	-0,061
<b>Ângulo a partir do plano (111)</b>	0	5,76	8,47	10,03	35,26

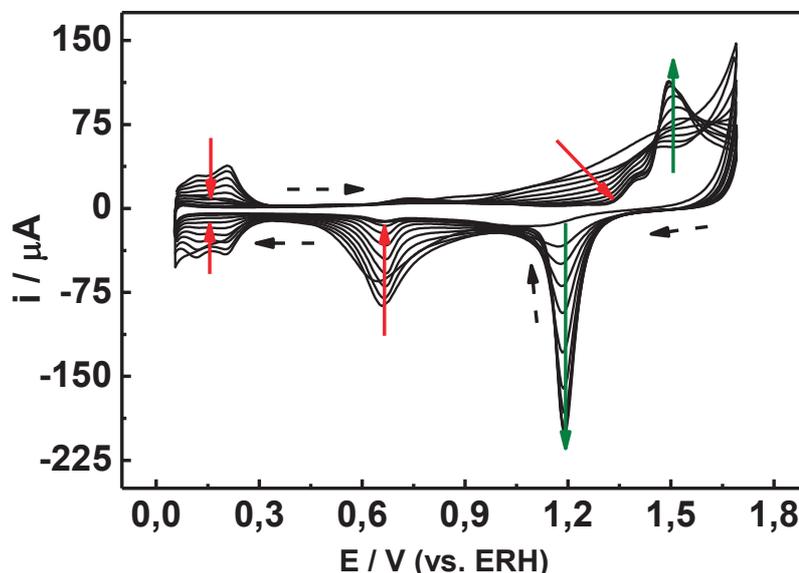
Os substratos monocristalinos utilizados consistiram em discos de Au (99,999%, Mateck GmbH) de aproximadamente 0,8 cm<sup>2</sup> de área geométrica. Estes

substratos não foram submetidos às etapas de polimentos descritas na seção anterior, uma vez que foram adquiridos da empresa Mateck orientados com uma precisão menor a  $0,1^\circ$  e polidos até atingir uma rugosidade superficial menor que 30 nm.

A deposição de Pt foi realizada seguindo a metodologia de troca galvânica descrita anteriormente sobre o substrato de Au policristalino. No entanto, devido à natureza monocristalina dos substratos foi necessário aplicar um tratamento térmico nos eletrodos com a finalidade de obter respostas eletroquímicas reproduzíveis e comparáveis com dados reportados na literatura. O tratamento consiste em um aquecimento em chama de  $H_2$ /ar por 2 minutos no ponto em que o substrato adquire uma coloração alaranjada. Imediatamente depois, o eletrodo é transferido a um balão que contém  $H_2O$  purificada (MilliQ) saturada com Ar (no caso de Au(111)) ou com uma mistura Ar/ $H_2$  (no caso das superfícies vicinais). Os eletrodos são deixados por 2 minutos dentro do balão e depois são retirados com a superfície recoberta por uma gota de água e transferidos à célula eletroquímica onde é realizado o experimento. Este procedimento garante uma superfície limpa e reproduzível ao longo dos experimentos. Todos os experimentos eletroquímicos envolvendo as superfícies vicinais de Au foram realizados na configuração de menisco.

Com a finalidade de repetir os experimentos eletroquímicos, a fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados, foi necessário realizar a remoção da camada de Pt dos substratos de Au. Para não danificar a superfície e não perder a orientação cristalográfica superficial dos substratos de Au as superfícies foram submetidas a um processo de polimento eletroquímico. Para isto, as superfícies com Pt depositada foram regeneradas usando a técnica de voltametria cíclica. Os substratos foram ciclados no intervalo de potencial entre 0,05 e 1,7 V em uma solução  $0,1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ HCl} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Na Figura 4 é mostrada uma série de ciclos voltamétricos de regeneração da superfície de Au(775). A Figura 5 mostra, de

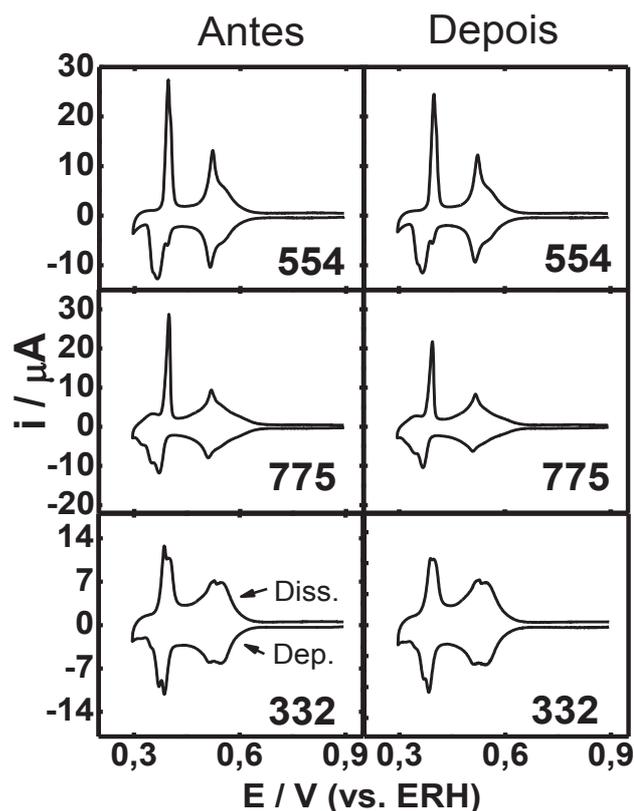
forma comparativa, os voltamogramas para deposição de Cu por DRS antes dos substratos de Au(hkl) serem modificados com Pt e depois de serem regenerados.



**Figura 4.** Série de voltamogramas da superfície Pt/Au(775) coletados durante o processo de regeneração do substrato de Au em  $0,1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ HCl} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Na Figura 4 é possível observar como os sinais de Pt na região 0,05-0,4 V responsáveis pelos processos de adsorção/dessorção de H sobre os sítios de Pt diminuem em intensidade conforme o número de ciclos aumenta. O mesmo comportamento é observado para o pico de redução de óxido de Pt centrado em 0,75 V. Por outro lado, é observado um aumento na intensidade do pico catódico centrado em 1,18 V e do pico anódico centrado em 1,5 V, evidenciando o aumento da área de Au exposta à solução eletrolítica conforme a camada de Pt é dissolvida.

Adicionalmente, pode ser inferido, a partir da ausência do pico de redução do óxido de Au em 1,18 V no primeiro ciclo, que o substrato monocristalino de Au se encontra completamente recoberto pela camada de Pt depositada.



**Figura 5.** Voltamogramas de deposição de Cu por DRS em  $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CuSO}_4 + 0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  nos diferentes substratos de Au(bkl) antes e depois de ter sido submetido ao processo de regeneração.  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Como é mostrado pelos voltamogramas apresentados na Figura 5, o processo utilizado para regeneração das superfícies vicinais de Au mostrou-se eficiente. A ausência de picos adicionais nos voltamogramas de deposição de Cu sugere fortemente que a orientação da superfície não é alterada durante a dissolução das camadas superficiais de Pt e Au.

### 2.3 Técnicas e Equipamentos utilizados

#### 2.3.1 Voltametria cíclica e cronoamperometria

A eletroquímica trata de reações químicas que envolvem a transferência de um ou mais elétrons. Geralmente, esta transferência ocorre entre uma espécie

eletroativa em solução e um metal imerso nesta, sendo este último conhecido pelo nome de eletrodo. Uma reação eletroquímica pode ser representada de maneira simples por uma equação do tipo:



no caso de uma reação de redução, ou:

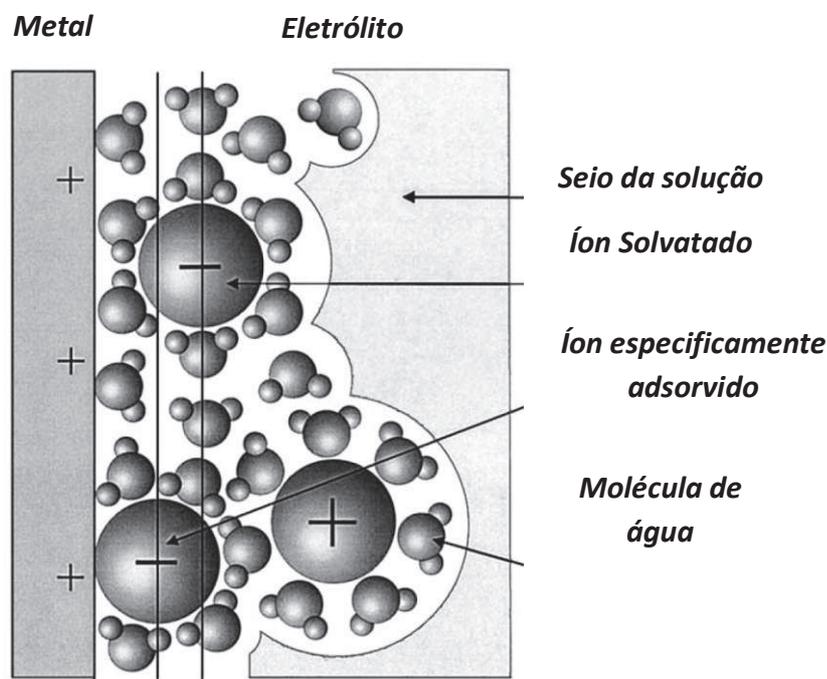


no caso de uma reação de oxidação. Como ambas reações eletroquímicas acima representadas pelas equações 5 e 6 envolvem a participação de elétrons, este tipo de reações podem ser facilmente controladas pela aplicação de uma diferença de potencial externo. Se caso, as reações de redução e oxidação forem espontâneas com a conseqüente transferência de elétrons na interface eletrodo|solução, estas reações podem ser usadas para gerar eletricidade.

A interface eletrodo|solução é a região mais importante do sistema eletroquímico, uma vez que é o local onde acontece a transferência de carga e onde são estabelecidos os gradientes de potencial elétrico e químico que são a força motriz deste tipo de reações. É na interface eletroquímica que é possível encontrar espécies solvatadas por moléculas de solvente ou especificamente adsorvidas na superfície eletródica, como representado no esquema da Figura 6.

Uma observação importante acerca da interface eletrodo|solução é que se, por exemplo, uma diferença de potencial de 1V for aplicada nesta interface, uma densidade de carga de 20-50  $\mu\text{C cm}^{-2}$  pode ser gerada na superfície eletródica, dependendo do material do eletrodo. Esta situação leva à formação de um campo elétrico consideravelmente intenso (da ordem de  $3 \cdot 10^7 \text{ V.cm}^{-1}$ ) nas proximidades do eletrodo, tornando a interface um local interessante para o estudo de reações de interesse catalítico como a adsorção ou reação tanto de espécies orgânicas (alcoóis,

compostos aromáticos, etc) quanto de compostos inorgânicos (nitratos, sulfatos, etc).

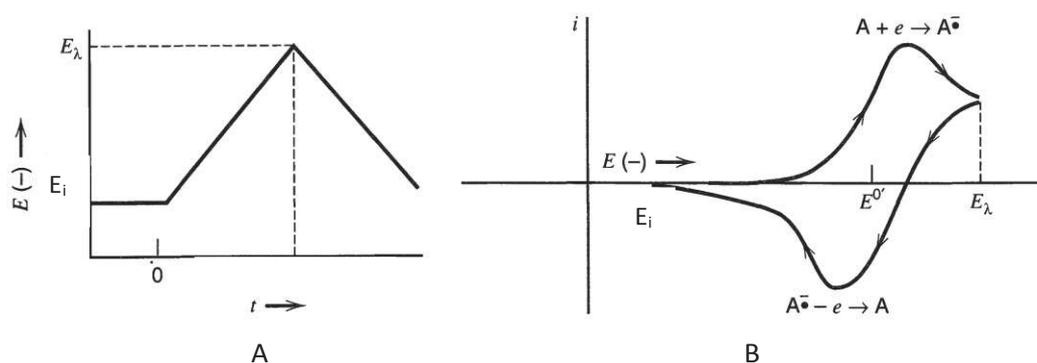


**Figura 6.** Representação esquemática da interface eletroquímica extraída da ref.[61].

Os parâmetros mais relevantes em qualquer experimento eletroquímico são corrente ( $I$ ) ou densidade de corrente ( $i$ ), o potencial de eletrodo ( $E$ ) e tempo ( $t$ ). Diferentes combinações destes parâmetros dão origem a diferentes técnicas eletroquímicas que resultam de extrema utilidade na hora de estudar sistemas de interesse prático.

Uma técnica eletroquímica muito utilizada no estudo de sistemas pouco conhecidos é a voltametria cíclica. Nela, o potencial de eletrodo é varrido de forma linear entre dois valores de interesse prático. A corrente elétrica ou densidade de corrente que circula pelo sistema é registrada e representada em função do potencial aplicado ( $E$ ). Este tipo de representação é chamado de voltamograma e dá informações de como será, em um intervalo de  $E$  nos quais a reação eletroquímica acontece, a reatividade do material eletródico em condições

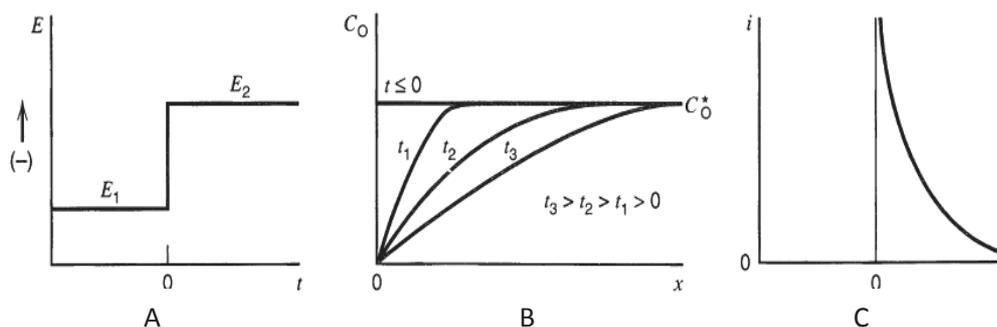
potenciodinâmicas. Adicionalmente, a voltametria cíclica pode ser empregada para determinar a qualidade e limpeza de sistemas monocristalinos, uma vez que os voltamogramas para este tipos de sistema são característicos e dependentes do tipo e orientação do material eletródico, além de altamente reproduzíveis. Na Figura 7 é mostrada uma representação esquemática do programa de potencial aplicado assim como também o tipo de resposta obtida neste tipo de experimentos.



**Figura 7.** Representação esquemática do programa de potencial aplicado durante o experimento (A) e da resposta eletroquímica registrada (B).

Outra técnica muito empregada em eletroquímica é a cronoamperometria. Nesta técnica é aplicado um salto potenciostático a um potencial  $E_2$  a partir de um potencial  $E_1$ . A corrente que circula pelo sistema é registrada em função do tempo dando origem a curvas conhecidas como cronoamperogramas. A Figura 8 A mostra o programa de potencial que é aplicado nos experimentos de cronoamperometria. Logo após a aplicação do salto potenciostático, a espécie eletroativa que se encontra em solução começa a ser consumida. Com o decorrer do tempo a concentração superficial da espécie em solução diminui notavelmente e é estabelecido um gradiente de concentração nas proximidades do eletrodo como pode ser observado na Figura 8 B. Desta forma, a corrente registrada no experimento de cronoamperometria mostra um aumento marcado para  $t$  próximos

a 0 s, tempo depois do qual começa a decair conforme a espécie é consumida (ver Figura 8 C). Quando diferentes materiais são submetidos a experimentos cronoamperométricos, é possível determinar qual deles possui maior reatividade para a reação de interesse, desde que a composição da solução eletrolítica seja exatamente a mesma.



**Figura 8.** Representação esquemática do programa de potencial aplicado durante o experimento (A), dos perfis de concentração da espécie eletroativa na interface eletrodo | solução (B) e da resposta eletroquímica registrada (C).

No presente trabalho, todas as medidas eletroquímicas foram conduzidas em uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos. Uma folha de Au de  $1 \text{ cm}^2$  de área geométrica como contra-eletródo e um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) preparado em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$  foi usado como eletrodo de referência, a partir do qual são referenciados todos os potenciais informados. Todos os experimentos eletroquímicos foram conduzidos em um potenciostato Solartron-1280 aplicando uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em todos os experimentos de voltametria cíclica, a menos que o contrário seja indicado.

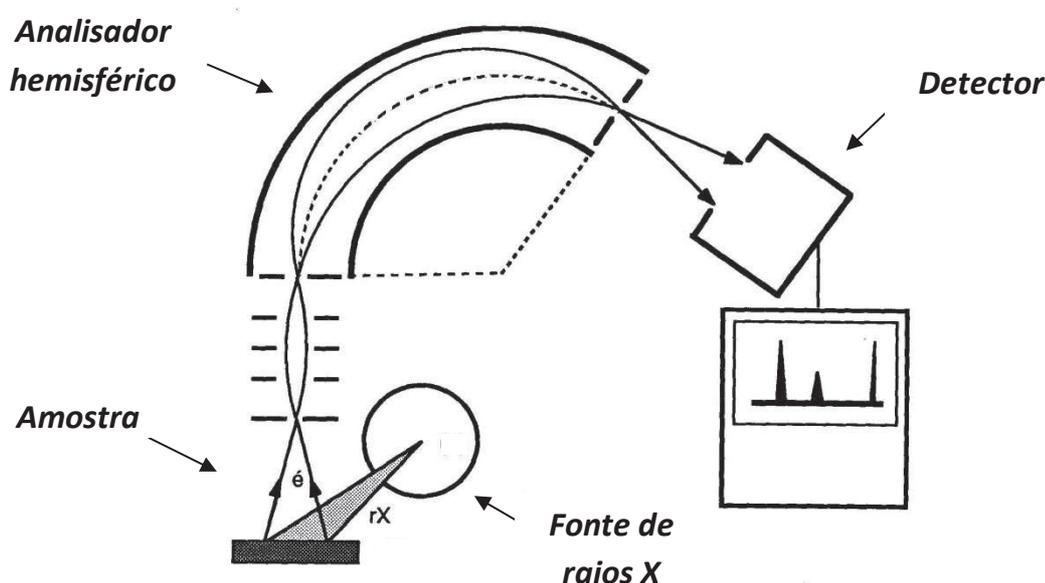
### 2.3.2 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X é uma técnica baseada no efeito fotoelétrico descrito pela primeira vez no século XIX. O fenômeno de fotoemissão foi observado pela primeira vez por Hertz em 1887 [62]. No fenômeno de photoemissão, elétrons, também chamados de fotoelétrons, são emitidos de uma amostra em estado gasoso, líquido ou sólido como consequência da irradiação da amostra com radiação eletromagnética de alta energia (raios X ou ultravioleta). A energia cinética ( $E_{\text{cin}}$ ) dos fotoelétrons ejetados está relacionada com a energia do feixe incidente por meio da equação de Einstein (Eq. 7):

$$E_{\text{cin.}} = h.\nu - E_{\text{ligação}} \quad (7)$$

sendo  $h.\nu$  a energia do feixe incidente e  $E_{\text{ligação}}$ , também conhecida como BE da sigla em inglês, é a energia de ligação do fotoelétron ejetado de um dado nível de energia associado a um orbital. Assim, medindo a energia cinética do fotoelétron ejetado e conhecendo de forma precisa a energia da radiação incidente é possível calcular a energia de ligação (BE) do fotoelétron no nível de energia do qual foi abstraído. Como a  $E_{\text{ligação}}$  depende dos níveis de energia do material, esta técnica é sensível à natureza e entorno químico do material que está sendo analisado. Os espectros de XPS refletem, portanto, a estrutura eletrônica do material que está sendo estudado, sendo possível extrair informações tanto quali como quantitativas. Com o uso desta técnica é possível determinar, por exemplo, se houve ou não formação de liga, monitorar possíveis mudanças na densidade de estados próximos ao nível de Fermi do material como consequência de variações na composição de ligas, determinar perfis de profundidade (*Depth Profiles*) de como a quantidade de um dado elemento varia com a profundidade na amostra, determinar o estado de oxidação dos elementos sob análise, etc. Uma característica importante desta técnica é que ela é uma técnica de superfície, dado que como os fotoelétrons são

partículas carregadas, apenas aqueles gerados nas camadas mais superficiais do material ( $\sim 20 \text{ \AA}$  de profundidade) conseguirão escapar da amostra e alcançar o detector. Uma condição importante que deve ser cumprida pela amostra para ser analisada por esta técnica é que ela deve ser estável frente à irradiação com fótons de alta energia, uma vez que se a mesma não for estável seu processo de degradação pode tornar o experimento inviável. Na Figura 9 é mostrado um esquema representativo de um sistema de XPS.



**Figura 9.** Representação esquemática do arranjo experimental utilizado nos experimentos de XPS.

Os experimentos de XPS cujos resultados são apresentados no presente trabalho foram realizados no *Instituto de Física Gleb Wataghin (Grupo de Ciência de Superfície)*, UNICAMP, Campinas. As amostras analisadas foram apenas aquelas de Pt sobre Au policristalino. Os depósitos de Pt foram preparados sobre discos de Au policristalino de 0,5 mm de diâmetro seguindo o procedimento descrito anteriormente. Uma vez montadas em um porta-amostras, as mesmas foram introduzidas em uma câmara de ultra alto vácuo onde foram coletados os espectros

XPS. A pressão durante os experimentos foi mantida abaixo de  $2 \times 10^{-8}$  mbar. Foi usado um analisador hemisférico VSW HA-100 e uma fonte de Al  $K_{\alpha}$  (1486.6V). Para a coleta dos espectros de XPS de alta resolução foi utilizada uma energia de passagem de 44 eV, gerando uma largura de linha 4f de Au de 1,6 eV.

Foram analisadas as linhas 4d de Au e Pt, e a linha 1s de O para todas as amostras. As linhas 4d de Pt e Au e 4f de Au foram analisadas usando funções do tipo Doniach-Sunjic [63] e mista (Gaussiana-Lorentziana) disponíveis no programa de ajustes WinSpec para contribuições metal-metal e metal-óxido, respectivamente. Já a linha 1s de O foi analisada usando uma função mista (Gaussiana-Lorentziana) no intuito de separar contribuições de diferentes espécies químicas. Uma linha de base do tipo Shirley foi utilizada em todos os ajustes.

### *2.3.3 Espectroscopia de infravermelho in situ com transformada de Fourier (FTIR in situ)*

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica poderosa e amplamente usada no estudo do fenômeno de adsorção de espécies químicas em superfícies de interesse prático. O princípio da técnica é simples e consiste na iluminação da superfície sob estudo com um feixe de radiação infravermelha que, após interagir com as espécies adsorvidas, é refletido em uma dada direção. Desta forma, da relação entre o feixe incidente e o feixe refletido é possível extrair informações acerca das moléculas que se encontram adsorvidas. No entanto, Greenler [64] demonstrou que apenas a componente paralela à superfície do campo elétrico da radiação incidente interage com as espécies adsorvidas, dando origem à regra de seleção da espectroscopia de infravermelho no modo de reflexão-absorção. Deste modo, luz polarizada  $s$  ( $\perp$  ao plano de reflexão) não poderá interagir com as

espécies superficiais e sim com espécies que se encontrem na solução, enquanto que luz polarizada tipo p ( $\parallel$  ao plano de reflexão) será capaz de interagir não apenas com espécies em solução, mas também com espécies no plano de reflexão, desde que estas espécies possuam uma componente do momento dipolar perpendicular ao plano [65].

Para poder trabalhar em um meio ambiente eletroquímico é necessário minimizar a absorção da radiação infravermelha por parte do solvente. Por esta razão é necessário trabalhar na configuração conhecida como camada fina, onde o eletrodo é levemente pressionado contra uma janela feita de um material opticamente transparente à radiação que será utilizada e resistente ao meio eletroquímico. Deste modo é criada uma fina camada de eletrólito entre a superfície eletródica e a janela ( $\sim 3-10 \mu\text{m}$ ) que contém a espécie a ser analisada. A vantagem desta configuração é que permite o acoplamento de um potenciostato ao espectrofotômetro para ter um controle preciso do potencial eletródico, controlando de forma externa o grau de adsorção das espécies ou inclusive a extensão de uma reação.

Normalmente os espectros FTIR *in situ* de sistemas eletroquímicos são apresentados na forma de reflectância, como:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{(R_i - R_0)}{R_0} \quad (8)$$

onde  $R_i$  é o espectro de reflectância coletado em um potencial  $i$  e  $R_0$  é um espectro de reflectância coletado em um potencial de referência. Frequentemente,  $R_0$  é coletado em um potencial no qual a adsorção da espécie sob estudo esteja minimizada ou alternativamente em um potencial onde não ocorram reações faradaicas. Esta última condição é um fator importante a ser considerado na hora

de realizar o experimento uma vez que a estabilidade da camada fina pode ser comprometida pelo consumo ou formação de espécies.

De acordo com a equação 8, os espectros poderão apresentar principalmente 3 tipos de bandas associadas às espécies adsorvidas:

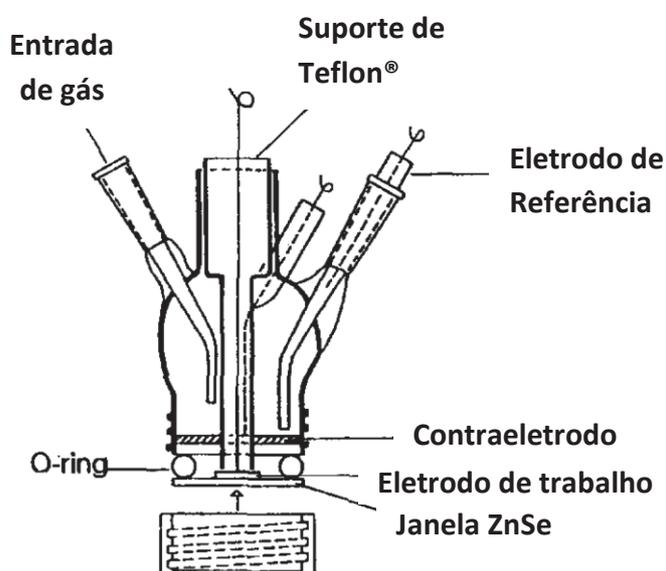
-*Bandas positivas*: indicando o consumo da espécie responsável pela banda.

-*Bandas negativas*: indicando a formação da espécie responsável pela banda.

-*Bandas bipolares*: são originadas quando a espécie que é responsável pela banda está presente não apenas no espectro coletado em um dado potencial  $i$ , mas também no espectro de referência. Adicionalmente, a frequência de vibração da espécie sendo analisada (centro da banda) deve variar com o potencial aplicado (Efeito Stark).

No presente trabalho, os experimentos de espectroscopia de infravermelho *in situ* (FTIR *in situ*) foram conduzidos em um espectrofotômetro Nicolet Nexus 680s usando uma célula espectroeletróquímica convencional [66] como a mostrada na Figura 10. Uma janela planar de ZnSe foi usada para garantir transparência óptica no intervalo 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ . A limpeza do sistema foi conferida em uma etapa previa às medidas eletroquímicas como descrito anteriormente. Uma vez atestada a limpeza do sistema a quantidade necessária de etanol para gerar uma solução 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  foi adicionada na célula espectroeletróquímica. Todas as adições de reagentes, tanto na célula eletroquímica convencional quanto na célula espectroeletróquímica foram feitas sob potencial controlado (0,05 V) para minimizar a adsorção de etanol na superfície eletródica antes de realizar a varredura de potencial. Os espectros de FTIR *in situ* foram coletados como a média de 100 interferogramas no caso das medidas realizadas com substratos policristalinos e de

60 interferogramas nos substratos vicinais de Au. Em todos os casos foi usada uma resolução de  $8\text{ cm}^{-1}$ . Um programa de saltos de potencial de 50 mV de amplitude foi aplicado de 0,05 até 1,2 V. Em todos os casos a posição do eletrodo foi ajustada de forma que a intensidade do feixe de infravermelho fosse a mesma. Esta metodologia permite que as intensidades das diferentes bandas de espectros coletados em diferentes experimentos pudessem ser comparadas, a fim de detectar variações no mecanismo da reação de oxidação de etanol.



**Figura 10.** Célula espectroeletrólítica utilizada nos experimentos de FTIR *in situ* com substratos mono e policristalinos. Desenho reproduzido da ref. [66].

## 3. Resultados e Discussão

---

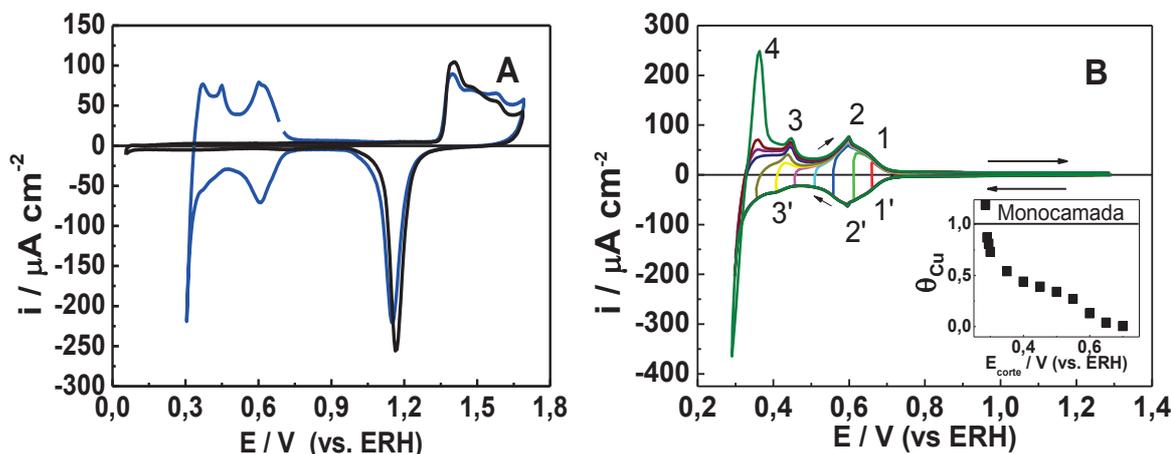
### 3.1 Substrato de Au policristalino

#### 3.1.1 Preparação dos depósitos de Pt

A Figura 11 A mostra os perfis voltamétricos do eletrodo policristalino de Au em contato com uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$  ou  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ . Como pode ser observado a partir desta figura, a deposição da monocamada de Cu por DRS é concluída em aproximadamente  $0,3 \text{ V}$ . Como é possível observar a partir dos voltamogramas há uma pequena diferença nos perfis na região de formação de óxidos ( $1,3 - 1,7 \text{ V}$ ), assim como também no pico de redução centrado em  $1,18 \text{ V}$ . Mais especificamente, os valores de densidade de corrente registrados na solução contendo  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$  (linha azul) são menores que aqueles obtidos em solução de  $\text{HClO}_4$ . Isto pode ser explicado em termos da adsorção específica das espécies  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$  na superfície eletródica, acarretando assim uma queda no número de sítios ativos disponíveis para adsorção de oxigênio, levando conseqüentemente a uma diminuição da carga faradaica associada a este processo.

A Figura 11 B mostra os voltamogramas de deposição de Cu para diferentes potenciais de corte catódico. O grau de recobrimento de Cu ( $\theta_{\text{Cu}}$ ) foi calculado a partir da carga necessária para dissolver o Cu previamente depositado durante uma varredura catódica, levando em consideração a área ativa do eletrodo de Au e o

valor reportado na literatura para a formação de uma monocamada de Cu ( $386 \mu\text{C cm}^{-2}$ ) [67]. No destaque da Figura 11 B pode se observar como  $\theta_{\text{Cu}}$  varia em função do potencial de corte.

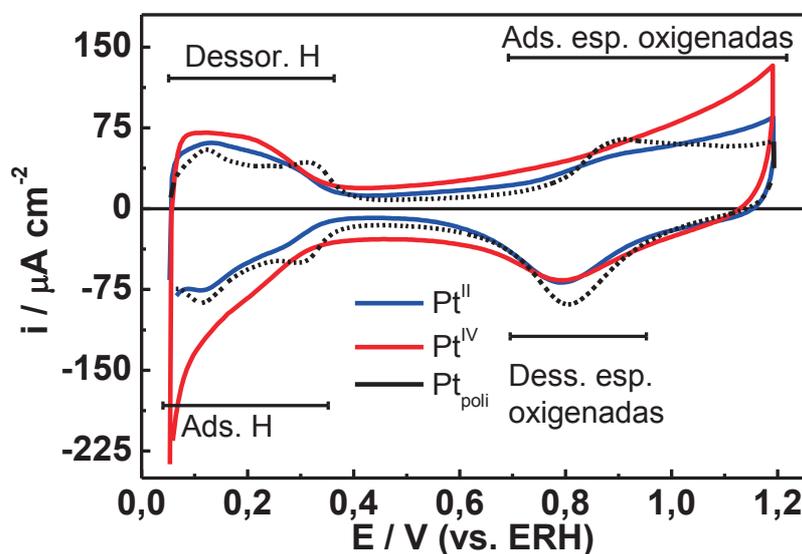


**Figura 11.** A) Voltamogramas registrados para o eletrodo policristalino de Au em:  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$  (preto) e  $50 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CuSO}_4 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$  (azul). B) Voltametria cíclica de deposição de Cu na mesma solução que A (azul) para diferentes potenciais de corte.

Os picos identificados na Figura 11 B como 1, 1', 2, 2', 3, 3' e 4 podem ser atribuídos, conforme dados publicados na literatura [67] a diferenças na interação dos ad-átomos de Cu com o substrato de Au. De acordo com os autores, os picos 1', 2', 1 e 2 podem ser atribuídos, respectivamente, à formação/dissolução de um depósito que interage fortemente com o substrato de Au. O ombro identificado como 3' foi associado aos depósitos em que  $\theta_{\text{Cu}} > 0,5$ , sendo o pico 3 o correspondente à dissolução destes depósitos. Já o pico 4 tem relação com a dissolução dos depósitos em que  $\theta_{\text{Cu}} \gg 1$ , resultantes do processo de deposição no regime de sobrepotencial (OPD da siglas em inglês) que ocorre em potenciais menores que 0,3 V. Esta designação está em concordância com o gráfico mostrado no destaque da Figura 11 B, onde é possível observar que a potenciais menores que

0,3 V os valores de  $\theta_{\text{Cu}}$  aumentam de forma abrupta com a diminuição do potencial do eletrodo, fato justificado pela natureza desordenada do processo de OPD.

Uma vez que a monocamada foi depositada sobre Au (em aproximadamente 0,3 V), a troca galvânica foi realizada em soluções com sais de  $\text{Pt}^{4+}$  ou  $\text{Pt}^{2+}$  conforme explicado na seção experimental. Os perfis voltamétricos obtidos para estes depósitos em uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$  são mostrados na Figura 12.



**Figura 12.** Voltametria cíclica dos depósitos de Pt (azul e vermelho) e para Pt policristalina (preto) obtidos em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ .

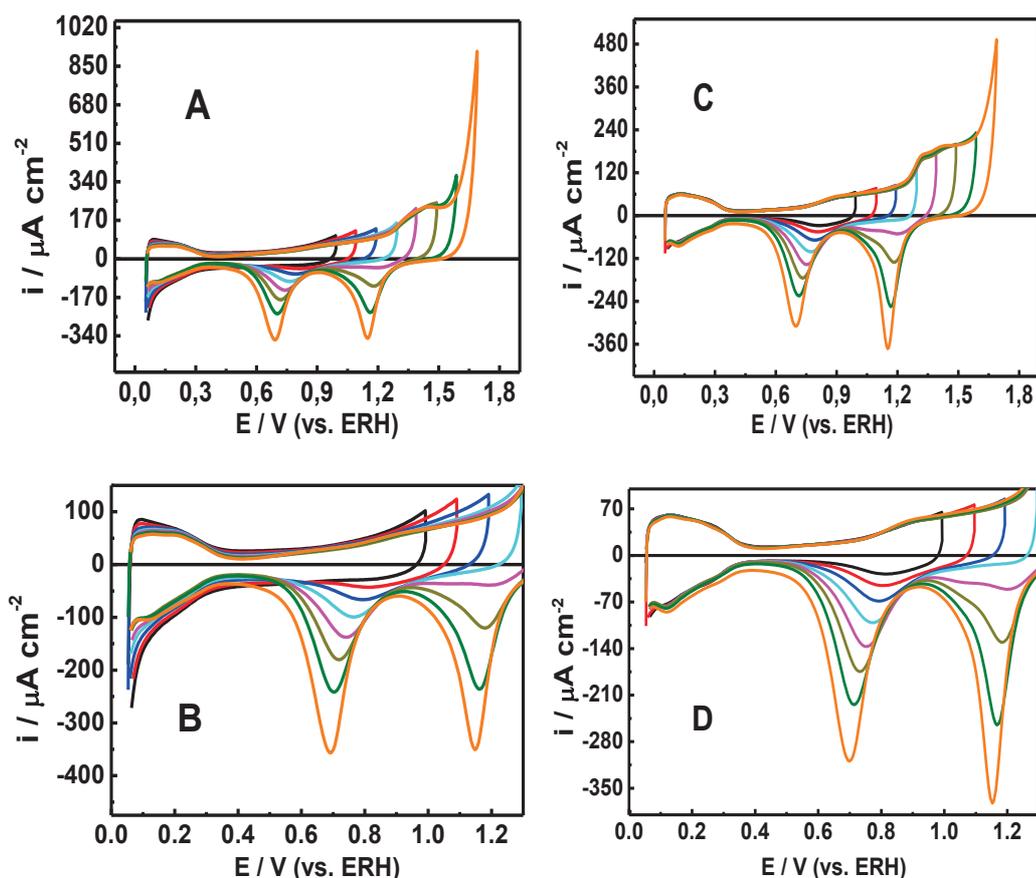
Como se pode observar a partir dos voltamogramas da Figura 12, tanto o perfil do depósito de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  quanto de  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  apresentam as regiões características de adsorção/dessorção de hidrogênio/oxigênio e de dupla camada elétrica da Pt. Entretanto, a forma dos voltamogramas é visivelmente diferente daquele que corresponde a Pt policristalina. Estas diferenças não podem ser atribuídas às diferenças em área ativa, uma vez que as correntes foram normalizadas pela área ativa calculada a partir de dessorção de hidrogênio [68]. Estas alterações

no perfil voltamétrico original da Pt policristalina podem ser relacionadas com as diferenças na morfologia dos depósitos, tema que será abordado nas próximas seções.

### *3.1.2 Estabilidade eletroquímica dos depósitos de Pt*

A estabilidade dos depósitos de Pt sobre Au foi investigada utilizando a técnica de voltametria cíclica em uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ . Para isto, as superfícies de Au modificadas foram submetidas a processos de ciclagem de potencial, com variação do potencial de corte anódico entre 1,0 - 1,7 V. Um total de 10 ciclos foram registrados para cada valor de potencial de corte, no intuito de detectar alterações nos perfis voltamétricos. O décimo ciclo é comparado para ambos os depósitos em cada valor de potencial de corte. A Figura 13 mostra o conjunto de voltamogramas resultantes para  $\text{Pt}^{\text{II}}$  e  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ .

Como pode ser observado a partir da Figura 13 A e C, os voltamogramas dos eletrodos modificados com Pt parecem resultar da superposição dos perfis voltamétricos de Pt e Au puros. Mais especificamente, pode ser observada uma região de adsorção/dessorção de H entre 0,05 e 0,35 V e os picos característicos da redução dos óxidos de Pt e Au centrados em  $\sim 0,75$  e 1,18 V, respectivamente. Duas regiões de adsorção de oxigênio podem ser diferenciadas, sendo uma delas atribuída à formação de óxido na superfície da Pt (0,65 – 1,1 V) e a outra à formação de óxido na superfície do substrato do Au (1,2 – 1,7 V).

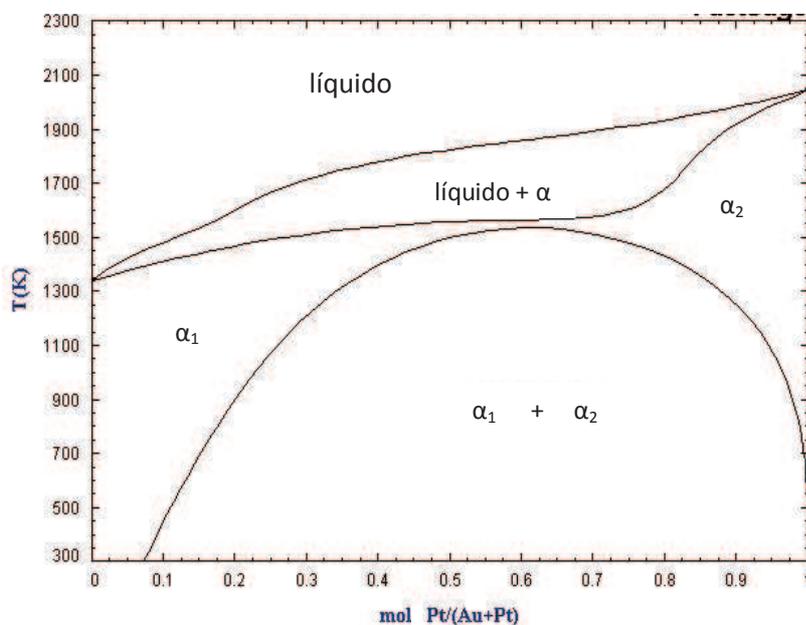


**Figura 13.** Voltamogramas obtidos a partir da variação de  $E_{\text{corte}}$  de 1,0 a 1,7 V ( $\Delta E_{\text{corte}} = 0,1$  V para  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  (A,B) e  $\text{Pt}^{\text{II}}$  (C,D).

Apesar das duas superfícies modificadas com Pt apresentarem as duas regiões de adsorção de oxigênio, aquela modificada com  $\text{Pt}^{\text{II}}$  apresenta a região de óxidos associada à Pt mais definida. Por outro lado, um aumento íngreme da densidade de corrente é observado a partir de 1,6 V para ambos os depósitos de Pt, estando isto relacionado com o processo de desprendimento de oxigênio na superfície do eletrodo. Os perfis voltamétricos mostrados nas Figuras 13 A e C estão em concordância com aqueles reportados na literatura para ligas de Pt-Au de diferentes composições [69, 70], camadas de Pt depositadas em Au [71, 72] e nanopartículas de Pt-Au [32, 73, 74].

Analisando o diagrama de fases para ligas Pt-Au mostrado na Figura 14 [75], é possível observar que para conteúdos de Au maiores que 20 % duas fases podem

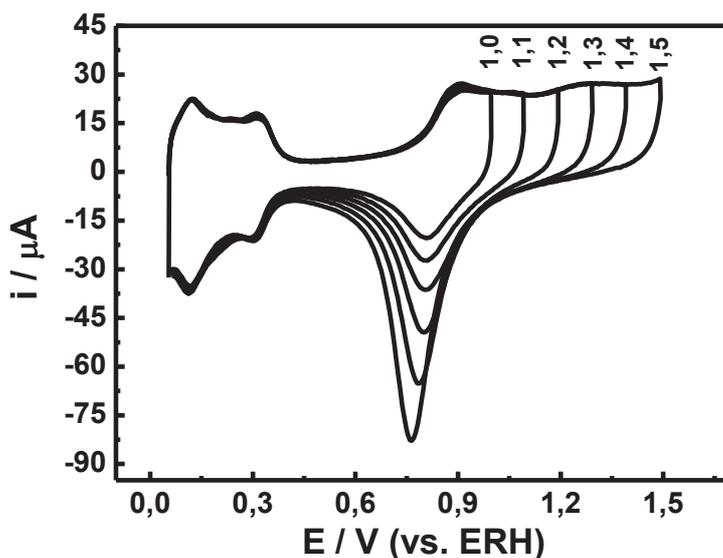
coexistir a temperatura ambiente, sendo uma delas rica em Au e a outra rica em Pt, conhecidas também como  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ , respectivamente. De acordo com Breiter et al. [76, 77] estas duas fases possuem as mesmas propriedades de eletrossorção que os constituintes puros. Já em ligas de Pt-Au com conteúdo de Au inferior a 20 % uma única fase é identificada a temperatura ambiente, com estrutura cristalina cúbica de face centrada [69]. Contudo, o que foi mencionado anteriormente refere-se a estudos realizados a partir de ligas massivas e o comportamento superficial destas ligas pode resultar difícil de ser avaliado em um ambiente eletroquímico. Por exemplo, de acordo com Woods [70] quando uma liga massiva é colocada em um ambiente eletroquímico e submetida a um processo de ciclagem de potencial, a composição superficial pode variar com respeito àquela do seio da liga, dando origem a um processo de segregação que resultará na formação das fases  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ . Como consequência deste fenômeno, os perfis voltamétricos das ligas de Pt-Au resultam semelhantes aos de Pt e Au puro, uma vez que, conforme mencionado anteriormente, estas fases são compostas majoritariamente por Au ou Pt.



**Figura 14.** Diagrama de fases do sistema Pt-Au extraído da ref. [75].

Adicionalmente, a partir da Figura 13 B e D pode-se observar que a estabilidade dos depósitos de Pt submetidos ao processo de ciclagem de potencial é

diferente. Por exemplo, no caso do depósito de  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ , a região de adsorção/dessorção de H é instável frente à variação do potencial de corte anódico ( $E_{\text{corte}}$ ), enquanto que o perfil voltamétrico do depósito de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  permanece estável até aproximadamente  $E_{\text{corte}}=1,5$  V. Para potenciais acima de 1,5 V, esta região começa a apresentar variações no perfil, muito provavelmente devido à reestruturação do depósito de  $\text{Pt}^{\text{II}}$ , uma vez que o processo de oxidação/redução do substrato de Au ocorre de forma concomitante nesta região de potencial. Devido ao fato de que todos os voltamogramas mostrados na Figura 13 foram normalizados pela área ativa calculada a partir da área de dessorção de H, as diferenças observadas não podem mais ser atribuídas às variações na área eletroativa do material. Já no caso de Pt policristalina esta variação de área ativa em função do potencial de corte anódico não é observada, como pode ser advertido a partir da Figura 15.



**Figura 15.** Voltamograma cíclico de Pt policristalina em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$  com diferentes potenciais de corte conforme indicado na figura.

Os valores de área sob a região de dessorção de H calculados para os depósitos de Pt a partir dos voltamogramas normalizados pela área eletroativa (Fig. 13) são apresentados na Tabela 3. Como medida da variação da área eletroquimicamente ativa, foram calculados o valor médio e o desvio padrão dos

valores apresentados na Tabela 3. A partir destes valores é possível concluir que a área ativa do depósito de Pt<sup>IV</sup> varia 2,5 vezes a mais do que aquela para Pt<sup>II</sup>, e isto pode ser relacionado com perdas de massa de Pt em contato com a solução, seja por dissolução da mesma ou por inclusão na rede cristalina do substrato de Au.

**Tabela 3** - Valores de área de desorção de H para os depósitos de Pt calculados a partir dos voltamogramas da Fig. 13.

<i>Depósito</i> <i>Pt<sup>IV</sup></i>		<i>Depósito</i> <i>Pt<sup>II</sup></i>	
<i>E<sub>corte</sub> / V</i>	<i>Área de H / μA V</i>	<i>E<sub>corte</sub> / V</i>	<i>Área de H / μA V</i>
<b>1,0</b>	10,36	<b>1,0</b>	10,35
<b>1,1</b>	9,97	<b>1,1</b>	10,49
<b>1,2</b>	10,39	<b>1,2</b>	10,37
<b>1,3</b>	10,41	<b>1,3</b>	10,49
<b>1,4</b>	10,49	<b>1,4</b>	10,57
<b>1,5</b>	10,26	<b>1,5</b>	10,4
<b>1,6</b>	10,60	<b>1,6</b>	10,55
<b>1,7</b>	10,14	<b>1,7</b>	10,53
<b><math>\bar{x} \pm \sigma</math></b>	<b>10,3 ± 0,2</b>	<b><math>\bar{x} \pm \sigma</math></b>	<b>10,46 ± 0,08</b>

Conforme foi estabelecido por Pedersem e colaboradores [78], a deposição de pequenas quantidades de Pt em Au(111) induz a formação de uma liga substitucional nas camadas mais superficiais do substrato monocristalino de Au. Utilizando a técnica de microscopia de tunelamento de elétrons (STM), os autores sugeriram que, quando  $\theta_{Pt} < 3\%$ , ocorre uma substituição dos átomos superficiais de Au levando à formação de uma liga superficial conjuntamente com a formação de ilhas bi-dimensionais de Au. À medida que a cobertura de Pt aumenta, estas ilhas bidimensionais começam a crescer com composições mistas de Pt e Au, até que finalmente ocorre a nucleação de uma segunda camada de Pt. Os autores também mencionam que uma camada com composição aleatória é instável e portanto existiria uma força motriz que poderia eventualmente permitir a difusão de alguns átomos de Pt para o interior do cristal de Au. Porém, este processo

resultaria cineticamente lento e portanto, a temperatura ambiente, ocorreria apenas um encapsulamento dos átomos de Pt pelos átomos de Au superficiais.

Em vista dos resultados mencionados anteriormente, as mudanças nos perfis voltamétricos devido ao processo de ciclagem de potencial podem ser atribuídas à perda de átomos de Pt dentro da estrutura cristalina do substrato de Au, especialmente naqueles casos nos quais a varredura de potencial foi o suficientemente ampla como para promover a oxidação/redução do substrato de Au. O fato de o depósito de Pt<sup>II</sup> possuir uma estabilidade maior, é devido ao maior número de interações Pt-Pt que são estabelecidas como consequência da maior concentração superficial deste elemento, o que levaria a uma estabilização adicional da camada do depósito.

Por outro lado, contrariamente aos resultados reportados por Rincón et al. [58], nos quais é demonstrada a ausência de pequenos furos nas camadas de Pt depositadas usando a mesma metodologia ( $\theta_{Pt} = 1-30$  ML), nos depósitos de Pt<sup>II</sup> do presente trabalho ( $\theta_{Pt} = 1$  ML) evidenciam a existência de regiões não cobertas de Au em contato com a solução eletrolítica, como pode ser inferido a partir da presença do pico centrado em 1,18 V nos voltamogramas da Figura 13.

Comparando os valores de área eletroquimicamente ativa para ambos os depósitos de Pt (calculada a partir da carga de dessorção de H) com aquele do substrato de Au antes da modificação (calculado a partir do pico centrado em 1,18 V), como foi proposto por Scheijen et al. [79], tem-se que a área de Pt<sup>IV</sup> e Pt<sup>II</sup> correspondem respectivamente a 13 e 32 % do valor de área obtido para o substrato de Au. Estes valores são menores que os valores esperados (50 e 100 %, respectivamente), sugerindo uma estruturação dos depósitos de Pt na forma de ilhas ou agregados tridimensionais.

Finalmente, como pode ser observado a partir das Figuras 13 B e D, o potencial do pico associado ao processo de redução de PtO<sub>x</sub> é deslocado para

valores menores de potencial comparado com Pt pura nas mesmas condições experimentais que as reportadas. Isto pode ser interpretado como uma consequência da modificação da estrutura eletrônica da Pt e portanto da força de adsorção das espécies oxigenadas. Neste ponto, é importante mencionar que um deslocamento negativo do  $E_{\text{pico}}$  de redução de  $\text{PtO}_x$  tem sido associado na literatura com um deslocamento do centro da banda d da Pt para maiores valores de energia (ver e.g. [80]). Esta questão será discutida nas próximas seções.

### 3.1.3 Eletro-oxidação de CO e etanol

#### Oxidação de uma monocamada de CO

Experimentos de dessorção a temperatura programada (TPD) de CO realizados por Pedersen e colaboradores [78] para o sistema Pt/Au(111), mostraram que para  $\theta_{\text{Pt}} < 0,5$  a temperatura de dessorção máxima ( $T_{\text{max}}$ ) é inferior ao valor esperado para Pt (111) (418 K). Já para valores intermediários de  $\theta_{\text{Pt}}$  ( $0,5 < \theta_{\text{Pt}} < 1,3$ ) a  $T_{\text{max}}$  ultrapassa o valor reportado para Pt(111). Para valores  $\theta_{\text{Pt}} < 1,5$ , o valor de  $T_{\text{max}}$  cai novamente a valores próximos daqueles reportados para Pt(111).

Esta diferença de comportamentos pode ser atribuída às mudanças estruturais dos depósitos que ocorrem como consequência das variações em  $\theta_{\text{Pt}}$  e às variações no centro da banda d da Pt como consequência da reestruturação dos depósitos. Pedersen e colaboradores identificaram três tipos de interações da molécula de CO com a fase metálica. Estas são:

i) A adsorção de CO em átomos de Pt isolados, situação que prevalece em baixas coberturas de Pt. Esta interação é caracterizada por uma baixa energia de adsorção e, portanto, o valor de  $T_{\text{max}}$  esperado é correspondentemente baixo comparado com Pt pura.

ii) A molécula de CO se adsorve nas ilhas bidimensionais de composição variável Au-Pt, situação que prevaleceria em valores intermediários de  $\theta_{Pt}$ , estabilizando ainda mais a molécula de CO adsorvida, dando origem a elevadas energias de adsorção e conseqüentemente valores de  $T_{max}$  mais altos que o esperado para Pt(111).

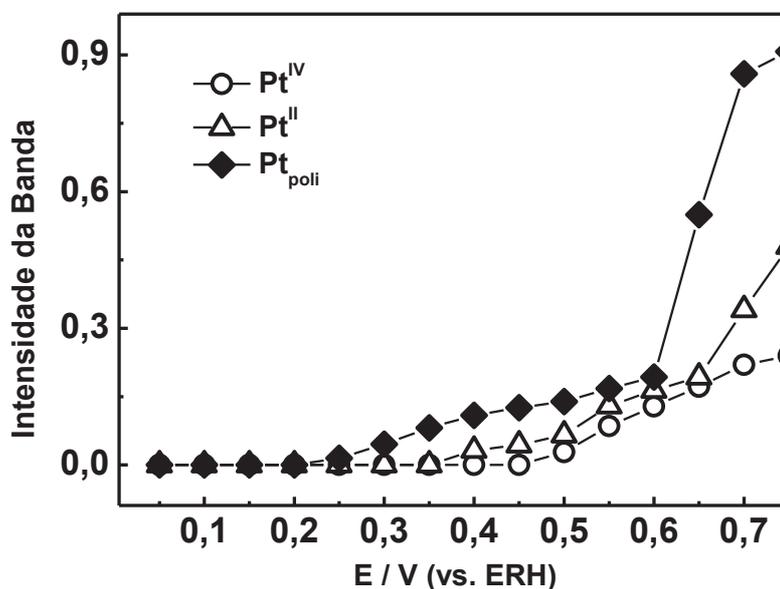
iii) Em depósitos de Pt onde  $\theta_{Pt} > 1,5$ , há possibilidade de formação de ilhas constituídas somente por Pt, onde as  $T_{max}$  de dessorção de CO atingiriam valores muito próximos àqueles obtidos para Pt(111).

As coberturas teóricas de Pt utilizadas no presente trabalho são 0,5 e 1,0. Considerando os modelos de Pedersen et al., apresentados anteriormente, a  $T_{max}$  de dessorção de CO adsorvidos nos depósitos de Pt<sup>II</sup> e Pt<sup>IV</sup> resultariam maiores que para Pt(111). Isto implica que as moléculas de CO se encontram mais fortemente ligadas à Pt nos depósitos do que em Pt pura. Uma conseqüência direta deste fato é que o potencial de começo para a eletrooxidação de uma monocamada de CO pré-adsorvida no substrato modificado com Pt seguiria a ordem: Pt pura < Pt<sup>IV</sup> < Pt<sup>II</sup>. Entretanto, o substrato usado por Pedersen et al. [78] é Au (111), portanto algumas variações são esperadas quando o substrato de Au é policristalino, como é o caso do presente trabalho.

Com o intuito de acompanhar a oxidação da monocamada de CO previamente adsorvida por espectroscopia FTIR *in situ*, a banda de estiramento assimétrico O-C-O ( $2343\text{ cm}^{-1}$ ) de CO<sub>2</sub> foi integrada e o valor representado em função do potencial aplicado. A Figura 16 mostra esta representação para os dois depósitos de Pt e para Pt pura.

Como pode ser observado a partir da Figura 16, a oxidação da monocamada de CO começa em 250 mV para Pt pura, ao passo que no caso dos depósitos a oxidação começa em 400 e 500 mV para Pt<sup>II</sup> e Pt<sup>IV</sup>, respectivamente. Estes resultados concordam com aqueles publicados por Rincón [71] e Du [81] et al.,

onde o potencial de começo para a oxidação de CO em depósitos de Pt sobre um substrato de Au policristalino diminui com o aumento do teor superficial de Pt.

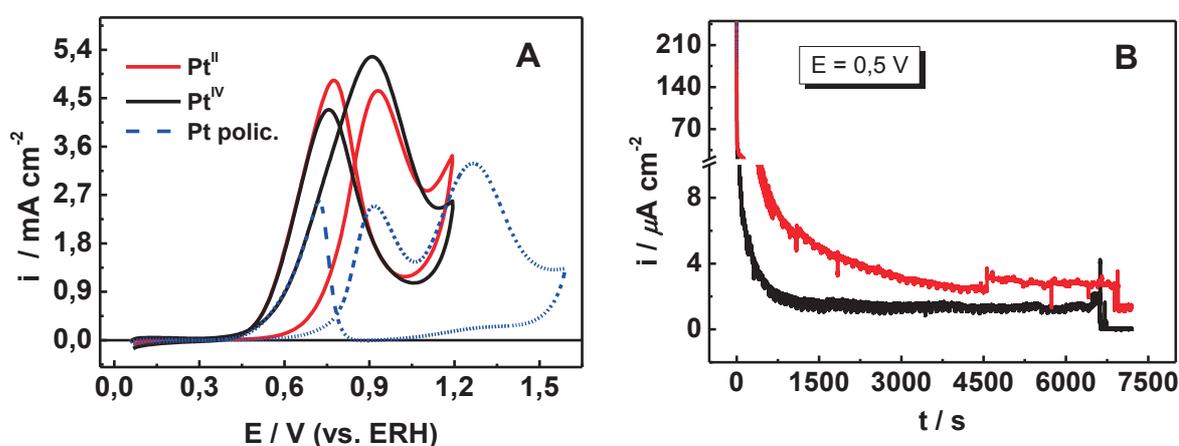


**Figura 16.** Área da banda de CO<sub>2</sub> (2343 cm<sup>-1</sup>) formado a partir da oxidação de uma monocamada de CO previamente adsorvido em 0,05 V.

Entretanto, comparando os valores de potencial de começo para o processo de oxidação obtidos a partir da Figura 16 com aqueles informados por Rincón e colaboradores [71] para  $\theta_{Pt} = 1$ , é possível determinar que existe uma diferença de  $\sim 100$  mV entre ambos resultados. Isto está relacionado com o fato de que o potencial aplicado para promover a adsorção de uma monocamada de CO a partir do qual é realizado o experimento de *stripping* é diferente (0,05 V em nossos experimentos e 0,09 V no trabalho de Rincón et al). Como foi estabelecido por Mrozek e colaboradores [72], as contribuições do substrato de Au aos valores tanto de corrente quanto da intensidade do sinal centrado em 2343 cm<sup>-1</sup> é desprezível, uma vez que a energia de adsorção de CO em Au é pequena e as moléculas de CO adsorvida no substrato de Au são removidas no processo de purga da solução com Ar.

*Oxidação eletroquímica de etanol*

Os perfis voltamétricos para a oxidação de etanol obtidos para os depósitos de Pt são apresentados na Figura 17 A, conjuntamente com aquele obtido para Pt policristalina de forma comparativa. A Figura 17 B mostra os transientes de corrente registrados para a eletro-oxidação de etanol sobre os depósitos de Pt e Pt policristalina.



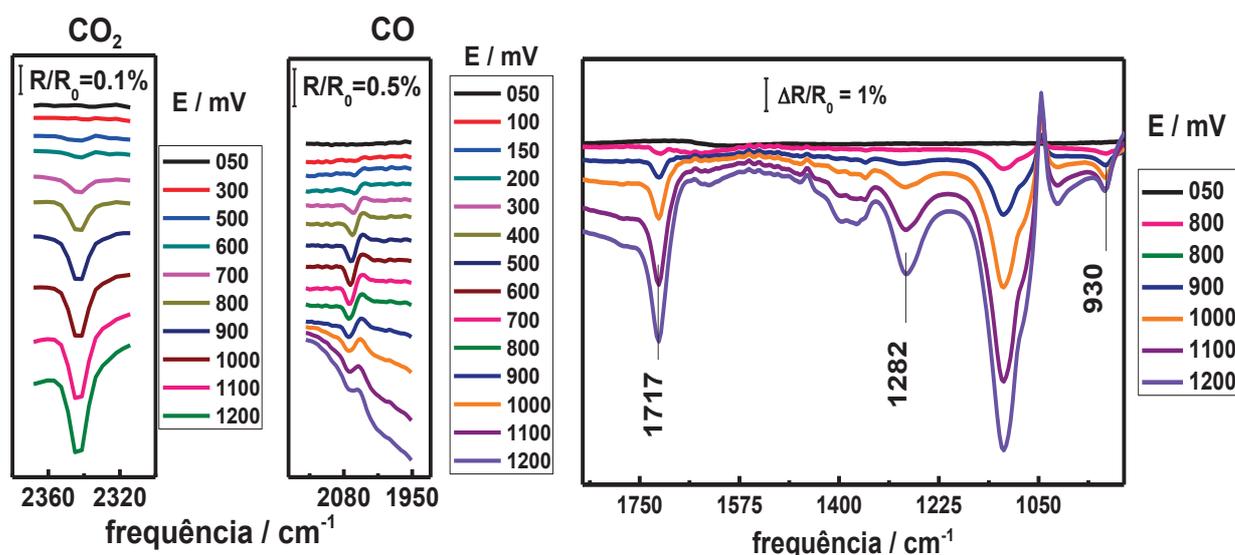
**Figura 17.** A) Perfis voltamétricos e B) perfis cronoamperométricos da reação de eletro-oxidação de etanol para os depósitos de Pt<sup>II</sup> e Pt<sup>IV</sup> conforme indicado na legenda da figura.

Como pode ser observado a partir da Figura 17 A, os valores de densidade de corrente seguem a ordem  $\text{Pt}^{\text{IV}} > \text{Pt}^{\text{II}} > \text{Pt-policristalina}$ , tendência também reportada na literatura para a eletrooxidação de metanol [33, 79, 81, 82]. O deslocamento do potencial de começo da reação de eletrooxidação de etanol segue a mesma ordem mencionada anteriormente, com aproximadamente  $-200 \text{ mV}$  de deslocamento para  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  relativo ao valor obtido para Pt policristalina. Adicionalmente, o pico de reativação centrado originalmente em  $0,72 \text{ V}$  sofre um deslocamento de  $+45 \text{ mV}$  em ambos os depósitos de Pt. Entretanto, apesar dos resultados obtidos por voltametria cíclica, ambos os depósitos de Pt sofrem uma maior desativação quando submetidos a condições potenciostáticas, conforme mostram os perfis cronoamperométricos na Figura 17 B a  $t < 700 \text{ s}$ . A  $t > 3700 \text{ s}$

as diferenças nas curvas cronoamperométricas pertencentes aos depósitos de Pt são minimizadas, embora o depósito de Pt<sup>II</sup> continue apresentando uma densidade de corrente maior.

O aumento dos valores de densidade de corrente nos voltamogramas destes materiais na reação de redução de oxigênio (RRO) e oxidação de ácido fórmico ou metanol foram explicadas em termos de um maior aproveitamento dos sítios da Pt, como conseqüência de um maior grau de dispersão de Pt no substrato de Au [82, 83]. Entretanto, as diferenças nos valores de densidade de corrente podem ser relacionadas também a variações na distribuição de produtos, uma vez que a densidade de corrente total que circula pelo sistema se deve a relação de produtos gerados na reação, como será discutido mais adiante.

A Figura 18 mostra uma série de espectros coletados durante a aplicação do programa de potencial. A série mostrada pertence ao depósito de Pt<sup>II</sup>, mas as bandas características observadas nos espectros são as mesmas que aquelas observadas em Pt<sup>IV</sup> e Pt policristalina.



**Figura 18.** Série de espectros coletada durante a aplicação do programa de potencial para o substrato de Au modificado com Pt<sup>II</sup> em 0,5 mol L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH + 0,1 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub>.

A identificação das bandas foi realizada conforme dados publicados na literatura para eletrodos de Pt mono e/ou policristalina (Tabela 4) [2-4, 9].

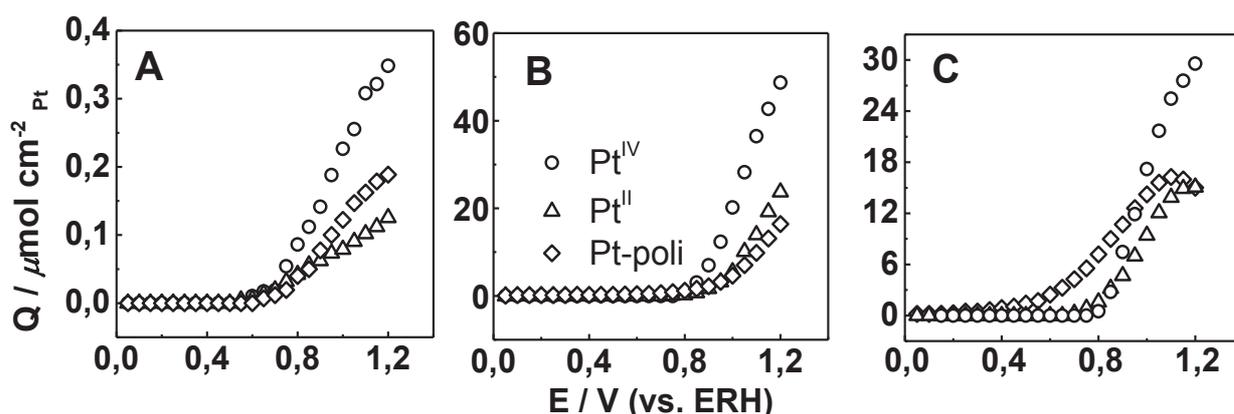
**Tabela 4** - Atribuição das bandas presentes nos espectros da Figura 18.

$\nu / \text{cm}^{-1}$	Característica
2343	CO <sub>2</sub> (estiramento assim. .)
1717	-CO est. (grupo carbonila)
1280	Ácido Acético (grupo -COOH)
1111	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
1045	Etanol (est. C-C-O)
932	Acetaldeído (est. assim. -C-C-O)

No intuito de determinar a distribuição de produtos da eletrooxidação de etanol para ambos os depósitos de Pt e compará-los com aquela obtida para Pt policristalina, as bandas de CO<sub>2</sub> (2343 cm<sup>-1</sup>), ácido acético (1280 cm<sup>-1</sup>) e acetaldeído (932 cm<sup>-1</sup>) foram integradas e as quantidades (Q / μmol cm<sup>-2</sup>) foram calculadas usando a metodologia proposta por Gao et al. [84], usando a equação:

$$Q_i = \frac{A_i}{\epsilon_{ef}} \quad (9)$$

onde Q é a quantidade da espécie i em mol cm<sup>-2</sup>, A<sub>i</sub> é a área da banda da espécie i no espectro de FTIR e ε<sub>ef</sub> é o coeficiente de absorção molar da espécie que está sendo quantificada. Para CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CHO e CH<sub>3</sub>COOH os valores de ε<sub>ef</sub> utilizados foram 3,5 x 10<sup>4</sup>, 2,2 x 10<sup>3</sup> e 5,8 x 10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup> [2]. Os valores de Q calculados foram representados em função do potencial de eletrodo e são mostrados na Figura 19 para os três produtos principais.



**Figura 19.** Quantidade dos principais produtos da oxidação de etanol em função do potencial aplicado. A)  $\text{CO}_2$ , B)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e C)  $\text{CH}_3\text{CHO}$ .

Como é possível observar a partir da Figura 19 A, o depósito de  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  tem associado uma maior produção de  $\text{CO}_2$  quando comparado com  $\text{Pt}^{\text{II}}$  e Pt policristalina. Adicionalmente, a produção de acetaldeído é retrasada, sendo necessário atingir potenciais anódicos de 0,7 – 0,75 V para ele ser detectado pela técnica de FTIR. Isto supõe um deslocamento de +350 mV quando comparado com a superfície de Pt policristalina. Já o potencial de começo de formação de ácido acético segue a ordem:  $\text{Pt}^{\text{IV}} < \text{Pt}^{\text{II}} < \text{Pt-policristalina}$ .

Se for considerado que a densidade de corrente é dada pela soma das diferentes contribuições de cada passo de reação, conforme representado na equação 10, a diminuição na concentração de todos os produtos, implica um menor número de elétrons circulando pelo sistema eletroquímico e, portanto um menor valor de densidade de corrente.

$$i_{\text{total}} = i_{\text{CO}_2} + i_{\text{acetaldeído}} + i_{\text{ácido acético}} \quad (10)$$

Baseados no esquema de vias paralelas do mecanismo de eletrooxidação de etanol proposto na literatura [2] e na equação 10, podemos concluir que os valores da densidade de corrente observados tanto nos experimentos de cronoamperometria quanto de voltametria cíclica dependem de forma direta das quantidades (Q) dos produtos gerados, uma vez que cada via reacional é

caracterizada por um dado número de elétrons. Por exemplo, a via de formação de  $\text{CO}_2$  é caracterizada pela transferência de 12 elétrons, enquanto que as de formação de ácido acético e acetaldeído por 4 e 2 elétrons, respectivamente. Portanto, um aumento na produção destes produtos ocasionará um aumento nos valores de densidade de corrente registrados nos experimentos de voltametria cíclica, uma vez que a contribuição de cada um deles à corrente faradaica total aumenta. Isto explicaria a tendência observada nos perfis voltamétricos.

Por outro lado, o fato de que a detecção de acetaldeído é possível somente em potenciais acima de 0,7 V não significa necessariamente que a produção começa em 0,7 V. Como o acetaldeído é considerado uma espécie intermediária que pode dar origem tanto a  $\text{CO}_2$  quanto a ácido acético, seria factível que, ou bem a via acetaldeído  $\rightarrow$   $\text{CO}_2$  ou acetaldeído  $\rightarrow$  ácido acético esteja sendo favorecida em potenciais menores que 0,7 V, contribuindo assim de forma positiva à banda de  $\text{CO}_2$  ou  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Desta forma, uma vez que acetaldeído começa a ser acumulado na interface eletroquímica, a oxidação para formação de ácido acético começa a se tornar importante e a acumulação deste último na camada fina começa a gerar o sinal que centrado em  $1280\text{ cm}^{-1}$ , principalmente acima de 0,7 V. O fato da banda centrada em  $932\text{ cm}^{-1}$  (acetaldeído) começar a crescer em intensidade a partir de 0,4 V no caso de Pt pura, pode ser explicado em termos da ausência ou da lentidão do processo  $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CO}_2$ .

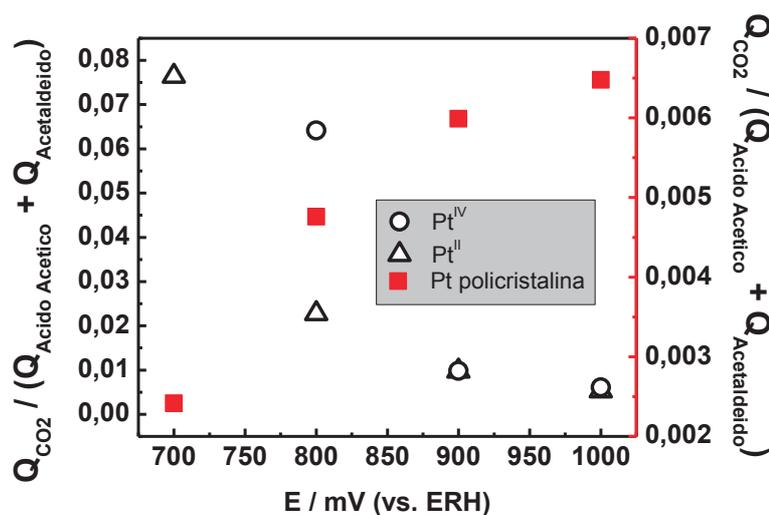
De acordo com Dumesic e colaboradores [85], o estado de transição calculado a partir de simulações por DFT para a quebra da ligação C–C a partir de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{\text{ads}}$  ou  $\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{ads}}$  como precursores em uma superfície de Pt (111) possuem a mesma energia (1,5 eV). Entretanto, o precursor mais estável e apontado pelos autores como responsável pelo rompimento da ligação C–C é a espécie  $\text{CHCO}$ . De modo que para chegar à formação do precursor responsável pelo rompimento da ligação C–C, a molécula de etanol deve sofrer sucessivas etapas de desidrogenação. Estas etapas podem ser favorecidas nos sítios mistos Pt-

Au (liga), uma vez que, como foi apontado por Bus and Bokhoven [86], os sítios de Au podem não ser inertes para a adsorção de H em ligas de Pt-Au. Os autores demonstraram usando espectroscopia de absorção de raios X que a adsorção de H pode ocorrer tanto nos sítios de Pt quanto de Au em ligas de Pt-Au, embora a adsorção em sítios de Au seja fraca.

Por outro lado, Chandler e colaboradores [87] propuseram que a molécula de CO pode se adsorver nos sítios de Au disponíveis, embora com um caráter muito mais fraco quando comparada com a adsorção nos sítios de Pt. Bus and Bokhoven [86] também propuseram que CO e H poderiam apresentar uma seletividade frente ao sítio de adsorção (Pt ou Au), uma vez que as razões calculadas a partir da técnica de absorção de raios X (XAS) para H/M e CO/M (M=metal) possuem valores apreciavelmente diferentes.

Levando em consideração o exposto nos parágrafos anteriores, os sítios de Pt e Au, apesar de terem propriedades adsorptivas similares, i.e., ambos possuem a habilidade de adsorver tanto CO quanto H em diferente extensão, eles poderiam atuar de forma complementar, uma vez que conforme exposto anteriormente, CO e H podem se adsorver seletivamente nos sítios de Pt ou Au. Desta forma, sítios de Au poderiam auxiliar durante o processo de reação, adsorvendo algumas espécies intermediárias e portanto liberando sítios de Pt que de outra forma estariam bloqueados por estas espécies. Por outro lado, o processo de ativação das moléculas de H<sub>2</sub>O poderia ser afetado o que, por sua vez, afetaria a disponibilidade de espécies oxigenadas necessárias para a oxidação de espécies como CO ou CH<sub>x</sub>.

No intuito de detectar possíveis mudanças no mecanismo da reação de oxidação de etanol, a razão R ( $Q_{CO_2}/(Q_{\text{Ácido Acético}} + Q_{\text{Acetaldeído}})$ ) foi calculada e representada como uma função do potencial. O gráfico obtido é mostrado na Figura 20.



**Figura 20.** Razão R avaliada a partir das quantidades  $Q$  calculadas para os principais produtos da oxidação de etanol obtidas dos experimentos de FTIR *in situ*.

Os valores de R calculados podem ser considerados como uma medida da habilidade intrínseca do material para quebrar a ligação C–C presente na molécula de etanol, uma vez que os efeitos de área são eliminados ao realizar o quociente. Estas variações nos valores de área eletroativa das superfícies modificadas com Pt ocorrem devido a que existem variações na rugosidade superficial de cada material. Entretanto, é importante destacar que o mecanismo de eletrooxidação de etanol é, *per se*, dependente do potencial de eletrodo, uma vez que as propriedades eletrônicas da fase catalítica mudam com o potencial e, portanto, a força de adsorção dos intermediários de reação varia de um potencial para outro.

Como é possível observar na Figura 20, os valores de R calculados para ambos os depósitos de Pt são 10 vezes superiores que os calculados para Pt policristalina. Isto denota que os depósitos de Pt possuem uma habilidade maior para romper a ligação C–C da molécula de etanol, etapa que se encontra associada a via que envolve a transferência do maior número de elétrons (formação de  $\text{CO}_2$ ). Esta habilidade estaria relacionada com a assistência proporcionada pelos sítios de Au disponíveis para a estabilização de espécies intermediárias.

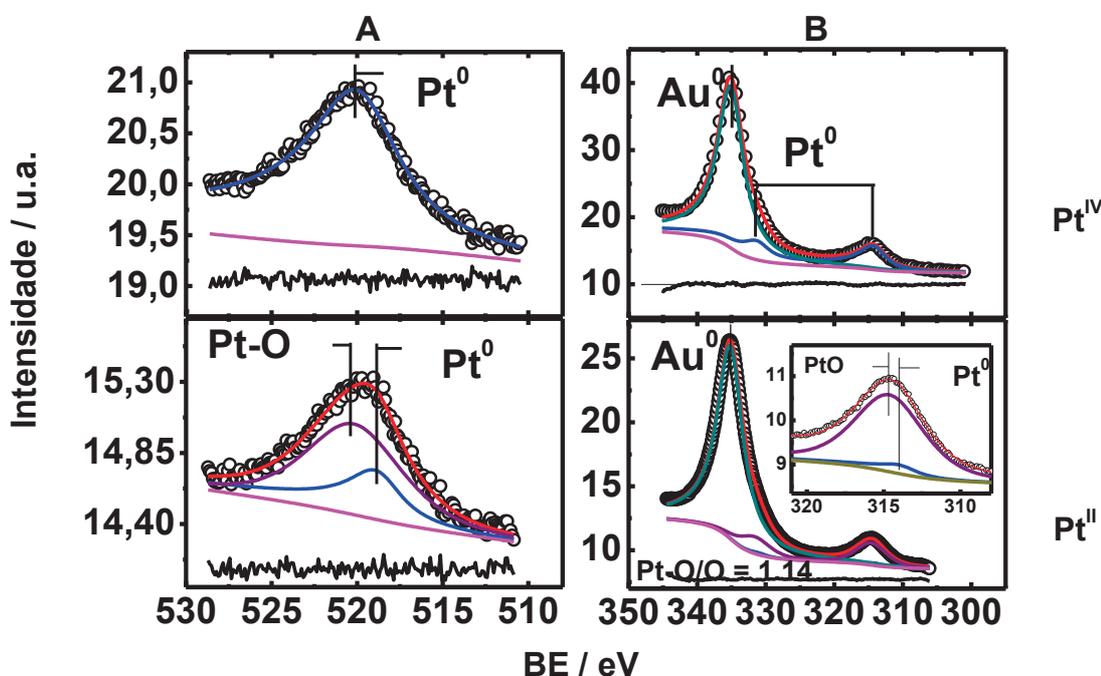
Finalmente, pode ser observado a partir da Figura 20 que os valores de R calculados para os depósitos de Pt sobre Au aumentam com o incremento do potencial, uma tendência completamente oposta à apresentada pelo eletrodo de Pt policristalina. Isto significa que, no caso dos depósitos de Pt, ao aumentar o potencial do eletrodo, as vias de produção de ácido acético (4 elétrons) e acetaldeído (2 elétrons) são favorecidas. Já no caso de Pt policristalina, a via de produção de CO<sub>2</sub> (12 elétrons) é favorecida com o aumento do potencial.

### 3.1.4 Caracterização dos depósitos de Pt por espectroscopia XPS

A Figura 21 mostra, de forma representativa, os espectros de XPS da amostra de Pt<sup>IV</sup>. A amostra de Pt<sup>II</sup> apresentou as mesmas características. As curvas obtidas como resultados dos ajustes também são apresentadas. A Tabela 5 mostra os parâmetros obtidos na deconvolução das linhas de Pt e Au assim como também a razão atômica Pt:O calculada a partir da área das linhas 4d e 1s de Pt e O, respectivamente. Como pode ser observados dos dados da tabela, a linha Pt 4d<sub>5/2</sub> se encontra deslocada para menores valor de energia de ligação com respeito ao valor informado para Pt pura. O mesmo comportamento foi observado para a linha 4p<sub>3/2</sub>. Vários grupos reportaram deslocamentos negativos nos valores de energia de ligação das linhas 4f da Pt, associando este fenômeno à formação de uma liga superficial Pt-Au [88-90].

A partir dos resultados de XPS apresentados é possível concluir que no caso do depósito de Pt<sup>II</sup>, que deveria corresponder à formação de uma monocamada completa, dois tipos de átomos de Pt com entorno químico diferenciado são encontrados: i) aqueles formando liga com as camadas mais superficiais do substrato de Au e ii) aqueles segregados superficialmente que não fazem parte desta liga Pt-Au e que podem ser oxidados uma vez que a amostra entra em contato com o ar. Esta última observação explicaria a contribuição Pt-O observada no espectro de XPS para esta amostra. A razão Pt<sup>2+</sup>:O calculada usando as áreas calculadas nos

ajustes e os fatores de seção transversal reportados por Yeh and Lindau [91] para as linhas Pt4d e O1s estão em concordância com o valor teórico para este composto (1:1), podendo ser considerado como um indicativo da boa qualidade do ajuste.



**Figura 21.** Espectro XPS da amostra de Pt<sup>IV</sup>. (A) linha 4p<sub>3/2</sub> de Pt e (B) linhas 4d de Pt e Au. A linha contínua preta em cada figura representa o resíduo do ajuste, calculado como a diferença entre o espectro experimental e o calculado.

Já na amostra de Pt<sup>IV</sup>, não foi detectada nenhuma contribuição Pt-óxido a partir das linhas 4p<sub>3/2</sub> e 4d da Pt. A linha 4d<sub>5/2</sub> de Pt revelou uma contribuição Pt-Pt em 314,4 eV, como pode ser observado da Tabela 5.

**Tabela 5-** Parâmetros extraídos da deconvolução dos espectros XPS para as amostras de Pt<sup>II</sup> e Pt<sup>IV</sup>.

Parâmetro	Depósito Pt <sup>II</sup>	Depósito Pt <sup>IV</sup>	Valor de Referência
Pt 4d <sub>5/2</sub> (Pt <sup>0</sup> )	313,9	314,07	314,4
Pt 4d <sub>5/2</sub> (Pt-O)	314,7	-----	
Razão Pt-O	1,14	-----	1
4d:O 1s			
Razão Pt:Pt-Au (4p <sub>3/2</sub> )	0,5370	0,2788	-

Estas observações podem ser explicadas através do modelo proposto por Pedersen e colaboradores para a deposição de Pt sobre Au(111) [78]. Quando os

valores de  $\theta_{Pt}$  são relativamente baixos (e.g. 0,5), os átomos de Pt deslocam os átomos de Au das camadas superficiais mais externas do substrato de Au dando origem à formação de ilhas bidimensionais de Au e uma liga substitucional superficial de Pt-Au. Neste caso, os átomos de Pt são incorporados na estrutura cristalina do Au, o que provoca uma mudança na capacidade da camada de Pt de adsorver oxigênio. Entretanto, à medida que  $\theta_{Pt}$  aumenta, os átomos de Pt começam a se depositar sobre as ilhas bidimensionais de Au formadas previamente pelo deslocamento destes átomos pelos átomos da Pt. A diferença dos átomos de Pt que fazem parte da liga Pt-Au, este tipo de átomos de Pt podem sofrer uma oxidação espontânea ao serem expostos ao ar, o que explicaria a contribuição Pt-O observada para a amostra de Pt<sup>II</sup>. Neste sentido, a migração dos átomos de Pt dentro da estrutura cristalina do Au atuaria como um agente protetor da camada de Pt, prevenindo-a de se oxidar.

Adicionalmente, a reestruturação do depósito é um fator muito importante que pode afetar a capacidade da camada catalítica para ativar as moléculas de H<sub>2</sub>O ou para adsorver espécies oxigenadas. Desta forma, as ilhas bidimensionais de Au devem apresentar propriedades adsortivas diferentes daquelas apresentadas por Au policristalino, e uma dada propriedade que não está presente em Au policristalino pode emergir nestes arranjos 2D de Au. A estruturação do depósito de Pt de acordo com o mencionado nos parágrafos anteriores induz a formação de defeitos na superfície do eletrodo. A presença destes defeitos influencia a atividade catalítica do eletrodo, sendo esta dependente da cobertura de Pt como ficou demonstrado nas seções anteriores. A influência destes defeitos na resposta catalítica da camada de Pt é uma questão que será abordada nas próximas seções.

Finalmente, o deslocamento observado nos valores de energia de ligação (EL) dos níveis 4d e 4p da Pt pode ser considerado como uma medida da modificação da banda d da Pt. Por exemplo, o fato do deslocamento nos valores de EL ser positivo indica que há um deslocamento para maiores energias do centro da banda d da Pt, e portanto, mudanças nas propriedades adsortivas são esperadas. Estas

mudanças puderam ser constatadas nos experimentos de oxidação de CO e de caracterização dos depósitos nas seções 3.1.3 e 3.1.2, respectivamente. A princípio, a incorporação de Pt na rede cristalina do Au no processo de formação de liga superficial, diminui a reatividade da Pt. Isto foi demonstrado nos experimentos da seção 3.1.3 onde o potencial de início da reação de oxidação de CO é deslocado para maiores valores comparado com Pt pura. Da mesma forma, o potencial de redução das espécies  $PtO_x$  é levemente deslocado para menores valores sugerindo uma maior força de adsorção das espécies oxigenadas, o que é compatível com o deslocamento observado nos valores de energias de ligação.

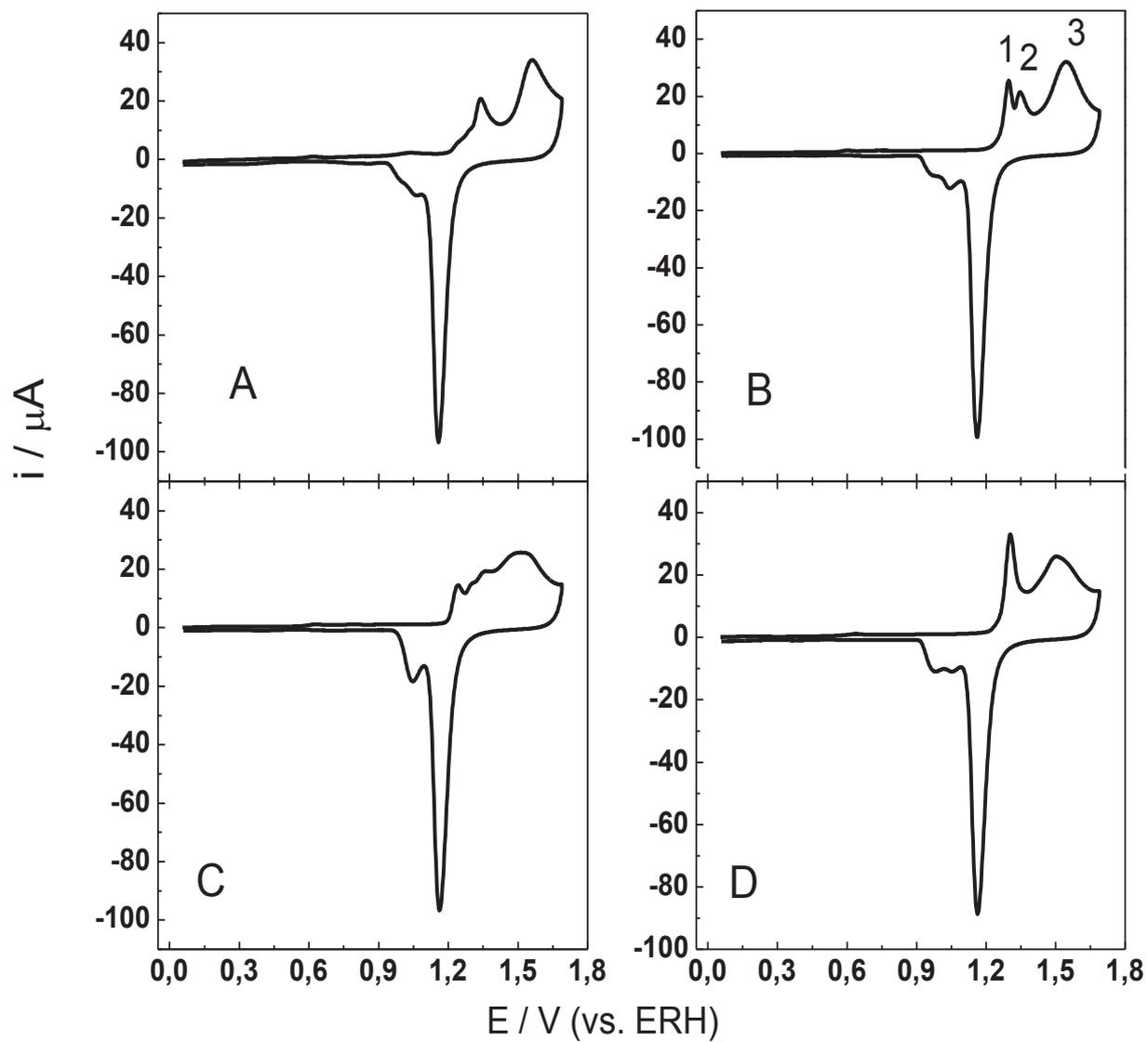
### 3.2 Substratos de Au monocristalino: Superfícies vicinais

#### 3.2.1 Caracterização das superfícies vicinais de Au.

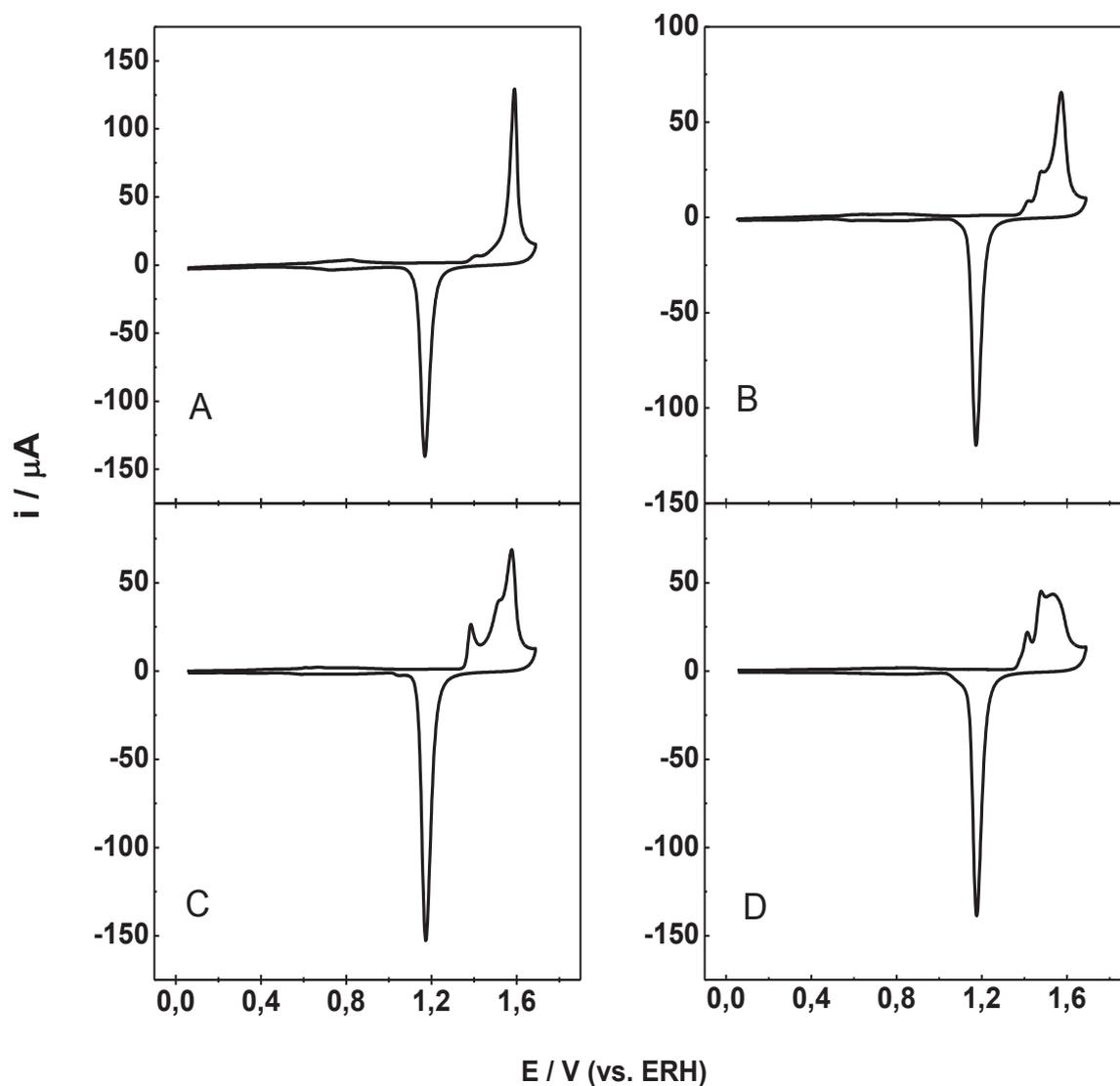
##### Au(hkl) em soluções de HClO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

As Figuras 22 e 23 mostram os perfis voltamétricos das superfícies monocristalinas de Au em soluções de HClO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente. Como é possível observar a partir destas figuras, a multiplicidade de picos presentes na varredura anódica depende da orientação cristalográfica da superfície de Au e do eletrólito suporte utilizado na solução de trabalho. Hamelin e Martins propuseram que os perfis voltamétricos de substratos monocristalinos de Au podem ser usados como indicadores da qualidade destas superfícies tanto para superfícies de baixo quanto de alto índice de Miller [56, 92]. Entretanto, as comparações são válidas apenas quando as mesmas condições experimentais são usadas, i.e., temperatura, velocidade de varredura, natureza química (HClO<sub>4</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e concentração do eletrólito suporte, etc.

Todas as superfícies estudadas apresentam o pico de redução de óxido característico do Au centrado em 1,16 V em ambos os eletrólitos usados. Entretanto, a multiplicidade e o formato dos picos na varredura anódica entre 1,1 < E < 1,7 V, é fortemente dependente da orientação cristalográfica superficial. Na Tabela 6 são mostrados os valores de potencial do máximo de cada pico, quando presente.



**Figura 22.** Voltamogramas das superfícies vicinais em  $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ .  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . (A)  $\text{Au}(111)$ , (B)  $\text{Au}(554)$ , (C)  $\text{Au}(775)$  e (D)  $\text{Au}(332)$ .



**Figura 23.** Voltamogramas das superfícies vicinais de Au em  $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . (A) Au(111), (B) Au(554), (C) Au(775) e (D) Au(332).

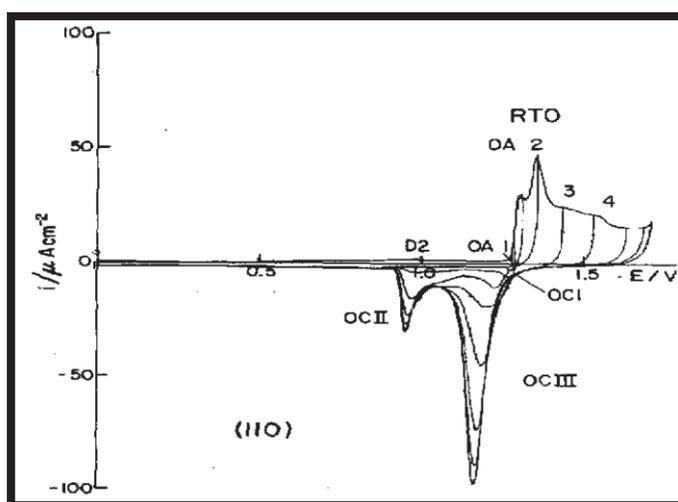
**Tabela 6** - Potenciais de pico extraídos dos voltamogramas da Figura 22.

Superfície	$E_{\text{pico}} / \text{V}$		
	1	2	3
(111)	-	1,34	1,56
(554)	1,30	1,35	1,54
(775)	1,25	1,35	1,50
(332)	1,30	-	1,50

O voltamograma obtido para Au (111) encontram-se em concordância com aqueles reportados por Hamelin [92], Cahan [93] e Kozłowska [94, 95] et al. Já os perfis correspondentes às superfícies vicinais estão em acordo com dados reportados por Martins [56], Strbac [57] e Silva [59] et al.

Uma comparação direta com o perfil voltamétrico mostrado na Figura 24 (extraída da ref. [1]) revela que o pico identificado como 3 na Figura 22 está ausente no voltamograma da face (110) do Au. É possível concluir a partir disto que o pico 3 está associado à adsorção de O nos sítios com orientação cristalográfica (111). Já os picos 1 e 2 possuem contribuições tanto dos terraços (111) quanto dos degraus (110). Entretanto, o pico 1 origina-se majoritariamente pela adsorção de O nos degraus com orientação (110), uma vez que no voltamograma do substrato Au(111) apresentado na Figura 22 A este pico encontra-se suprimido.

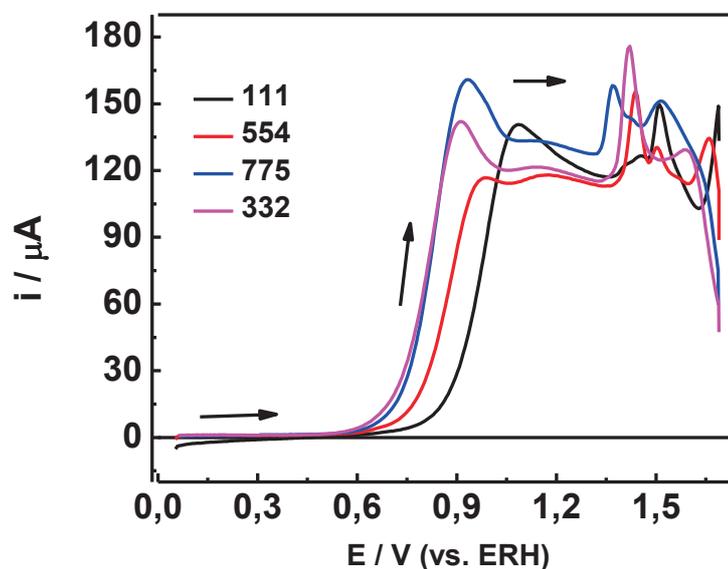
Adicionalmente, é possível observar como a adsorção específica do ânion  $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$  modifica a intensidade relativa dos picos 1, 2 e 3, embora este efeito seja mais acentuado no pico identificado como 3.



**Figura 24.** Voltamograma para Pt(110) extraído da referência [94].  $[\text{HClO}_4] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .

Oxidação de CO em solução

Os voltamogramas obtidos no estudo da oxidação de CO em solução são apresentados na Figura 25.



**Figura 25.** Voltamogramas de oxidação de CO em solução para todas as superfícies vicinais de Au. Solução eletrolítica:  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$  saturado com CO.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Estes resultados demonstram que as superfícies monocristalinas de Au são bastante reativas em termos da oxidação de CO em solução, como pode ser inferido a partir dos altos valores de corrente faradaica obtidos. Estudos realizados com outras faces de Au foram reportados na literatura [96, 97] com perfis voltamétricos similares aos mostrados na Figura 25. Como pode ser observado nesta figura, a corrente faradaica devido à oxidação de CO começa a aumentar em aproximadamente 0,6 V para todas as superfícies, constituindo um  $E_{\text{começo}}$  da reação de oxidação de CO aproximadamente 0,7 V mais negativo que o  $E_{\text{começo}}$  do processo de oxidação dos substratos de Au (ver Fig. 22). Adicionalmente, uma clara tendência é observada nos valores de  $E_{\text{começo}}$  de oxidação de CO para as superfícies estudadas, i.e., quanto maior é a densidade de degraus (111  $\rightarrow$  332) menor o valor de  $E_{\text{começo}}$ .

Para poder explicar a tendência mencionada anteriormente é necessário entender algumas propriedades deste tipo de superfícies. Uma propriedade física que depende fortemente do arranjo estrutural das camadas mais superficiais de um dado material é a função trabalho ( $\Phi$ ). Esta propriedade representa de forma simplificada a energia mínima necessária para extrair um elétron do material até o nível de vácuo, i.e., até uma distância onde o elétron abstraído não sinta nenhuma influência dos níveis eletrônicos do material sob consideração. De forma geral, superfícies com maior empacotamento atômico, i.e., maior densidade atômica superficial (e.g. plano 111), possuem valores de  $\Phi$  maiores que superfícies menos compactas (e.g. 100). Entretanto, quando superfícies vicinais são analisadas encontra-se que os valores de  $\Phi$  podem chegar a ser até 20 % menores que para superfícies basais. Smoluchowski [98] propôs que devido ao efeito de alisamento da densidade de carga superficial, momentos dipolares superficiais seriam formados, levando à diminuição de  $\Phi$ , sendo este efeito mais acentuado em estruturas mais abertas. Já em superfícies vicinais, conforme o mencionado na referência [99], os degraus constituem locais onde pode ocorrer uma redistribuição da densidade de carga superficial dando lugar à formação de novos dipolos superficiais. Foi encontrado experimentalmente que  $\Phi$  diminui linearmente com o aumento da densidade de degrau de acordo com a equação 11.

$$\Delta\Phi = 300 \cdot 10^{-18} \cdot 4 \cdot \pi \cdot n \cdot \mu \quad (11)$$

onde  $n$  é o número de dipolos  $\mu$  por unidade de área. Esta variação de  $\Phi$  devido à presença de degraus é uma evidência da redistribuição de cargas na superfície. Isto implica que a presença de degraus pode induzir também uma mudança na densidade de estados locais na superfície [99] e, conseqüentemente, nas propriedades catalíticas de cada face. É este ponto que resulta crucial para o entendimento do comportamento eletroquímico observado na Figura 24, uma vez que a interação de moléculas de  $H_2O$  e  $CO$  com os diferentes sítios da superfície dependerá do momento dipolar de cada molécula. Em princípio, espera-se que

quanto maior seja o momento dipolar molecular de uma espécie, maior será a interação desta espécie com os degraus. Valores do momento dipolar para H<sub>2</sub>O e CO são mostrados na Tabela 7.

**Tabela 7-** Momento dipolar em Debye (D) de monóxido de carbono e água [100].

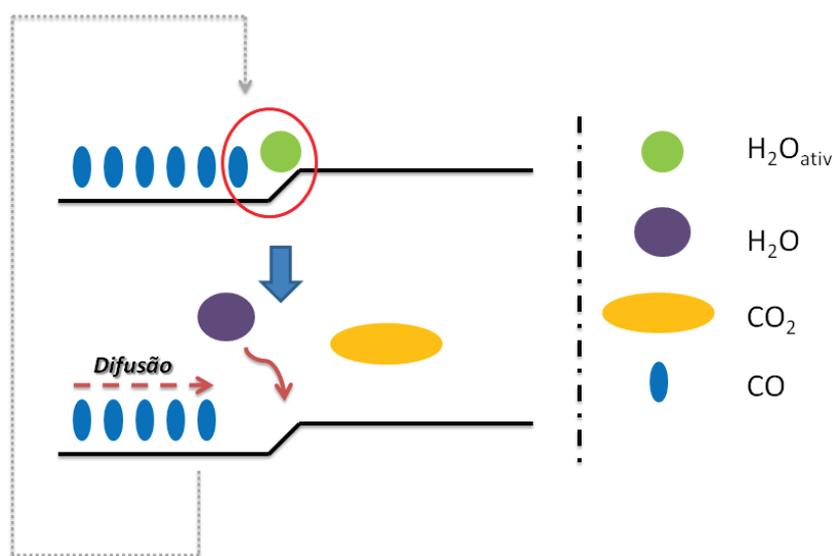
<i>Espécie</i>	<i>Momento dipolar <math>\mu</math> / D</i>
<i>CO</i>	<i>0,11</i>
<i>H<sub>2</sub>O</i>	<i>1,85</i>

Silva e Martins [101] concluíram a partir de medidas de capacitância e voltametria cíclica que a existência de degraus monoatômicos induz uma desorganização na camada de dipolos da água na dupla camada elétrica, e que este efeito depende tanto da orientação e densidade de degraus quanto da orientação dos terraços. Eles demonstraram que os dipolos de H<sub>2</sub>O interagem mais fortemente com os degraus do que com os terraços, fato que é compatível com o grande momento dipolar associado a esta molécula. Da mesma forma, espera-se que as moléculas de CO não apresentem uma preferência por este tipo de sítios devido ao baixo momento dipolar apresentado pela molécula. Esta falta de preferência foi demonstrada por Farias et al. [102] para superfícies vicinais de Pt. Os autores demonstraram, através de medidas de voltametria cíclica, que em superfícies vicinais de Pt CO adsorve-se na mesma extensão em degraus e terraços, sem apresentar nenhuma preferência de sítio.

Por outro lado, o fato de que o  $E_{\text{começo}}$  para a oxidação de CO diminui com o aumento da densidade de degraus é um indicativo muito forte de que pelo menos uma das espécies que participa da reação tem algum tipo de interação com os degraus.

Com base no exposto anteriormente é dada a seguinte interpretação dos resultados experimentais mostrados até agora sobre a oxidação de CO em solução.

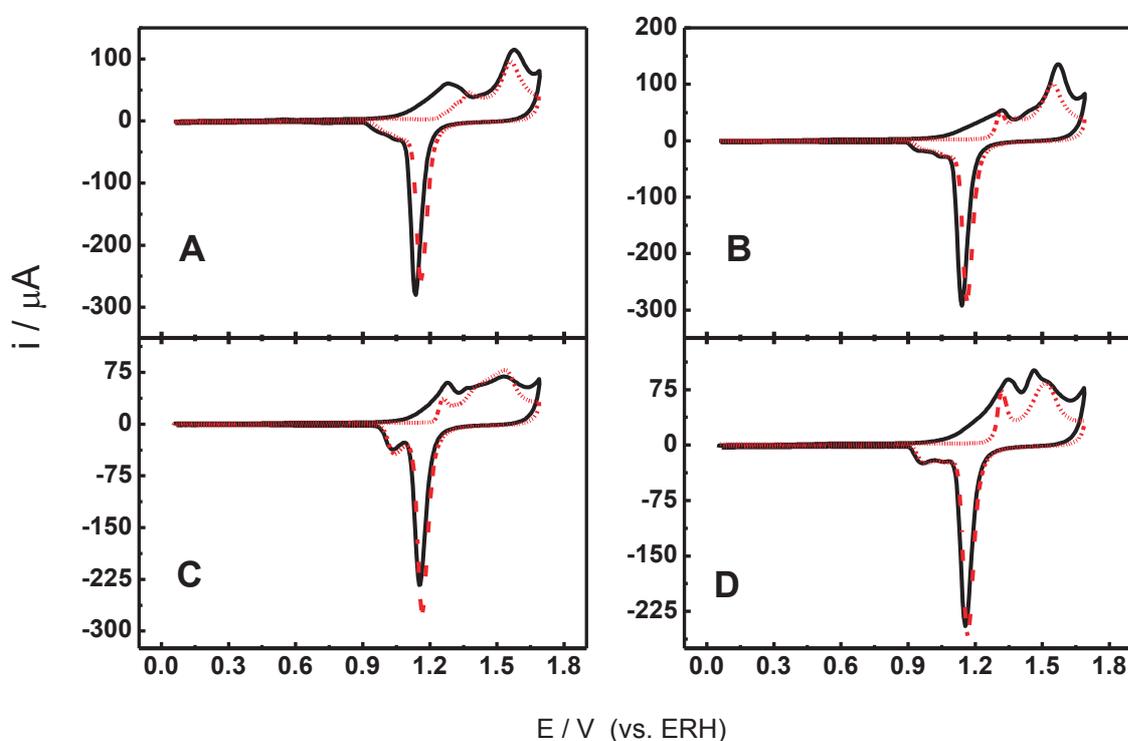
A ativação de moléculas de água ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{ativ}}$ ) ocorre preferencialmente nos degraus, enquanto que a adsorção de CO ocorre principalmente nos terraços, sendo isto devido ao fato de que a  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ativ}}$  desloca as moléculas de CO nos terraços como consequência da maior interação com momentos dipolares dos degraus e da fraca interação de CO com Au, sendo este último fato amplamente reconhecido na literatura (ver e.g.[72]). Logo no começo da reação, as moléculas de CO que se encontram adsorvidas em sítios contíguos aos degraus reagem com o -OH (ou  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ativ}}$ ) adsorvido no degrau gerando  $\text{CO}_2$ , liberando imediatamente o sítio que ocupava no terraço. Desta forma, moléculas de CO adsorvidas em sítios afastados dos degraus podem difundir até ele e reagir, liberando sítios no terraço para que moléculas que se encontram em solução se adsorvam. Desta forma, as diferenças observadas nos  $E_{\text{começo}}$  para as diferentes faces estão relacionadas com uma maior habilidade de ativar as moléculas de água conforme a densidade de degraus aumenta na direção  $(111) \rightarrow (332)$ . Esta explicação encontra-se resumida no modelo da Figura 26.



**Figura 26.** Modelo para a oxidação de CO nas superfícies viciniais de Au estudadas, criado a partir da interpretação dos resultados experimentais.

*Oxidação de etanol sobre Au(hkl)*

A partir dos resultados mostrados anteriormente é possível inferir que as propriedades eletrossortivas de cada face é diferente, estando condicionadas à densidade e tipo de defeitos superficiais presentes. Portanto, espera-se que haja diferenças na resposta eletroquímica de cada face frente às reações que envolvem a adsorção de uma ou mais espécies que participam da reação. Na Figura 27 mostram-se os voltamogramas obtidos no estudo da eletrooxidação de etanol sobre os substratos de Au(hkl). Como é possível observar nesta figura, os substratos de Au apresentam uma baixa atividade para a reação de oxidação de etanol (ROE). Este fato já foi reportado na literatura por Tremiliosi-Filho e colaboradores para um eletrodo de Au policristalino [54] e pode ser relacionado, dentre outros fatores, com a inabilidade do substrato de Au de catalisar as etapas de desidrogenação da molécula de etanol.



**Figura 27.** Voltametria cíclica das superfícies vicinais de Au em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$  (vermelho) e  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$  (preto).  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . (A) Au(111), (B) Au(554), (C) Au(775) e (D) Au(332).

Uma observação importante é que, mesmo que a densidade de degraus aumenta no sentido (111)  $\rightarrow$  (332) (ver Tabela 2), as correntes faradaicas na varredura anódica entre 0,8 V e 1,7 V nos voltamogramas da Figura 27, não acompanham esta variação. De fato, as cargas ( $Q / \mu\text{C}$ ) na região de formação de óxido foram calculadas para todas as faces, integrando a varredura anódica entre 0,8 e 1,7 V na presença e na ausência de etanol. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 8 para fins comparativos.

**Tabela 8** - Carga da região de formação de óxido para todas as faces de Au na presença e ausência de etanol.

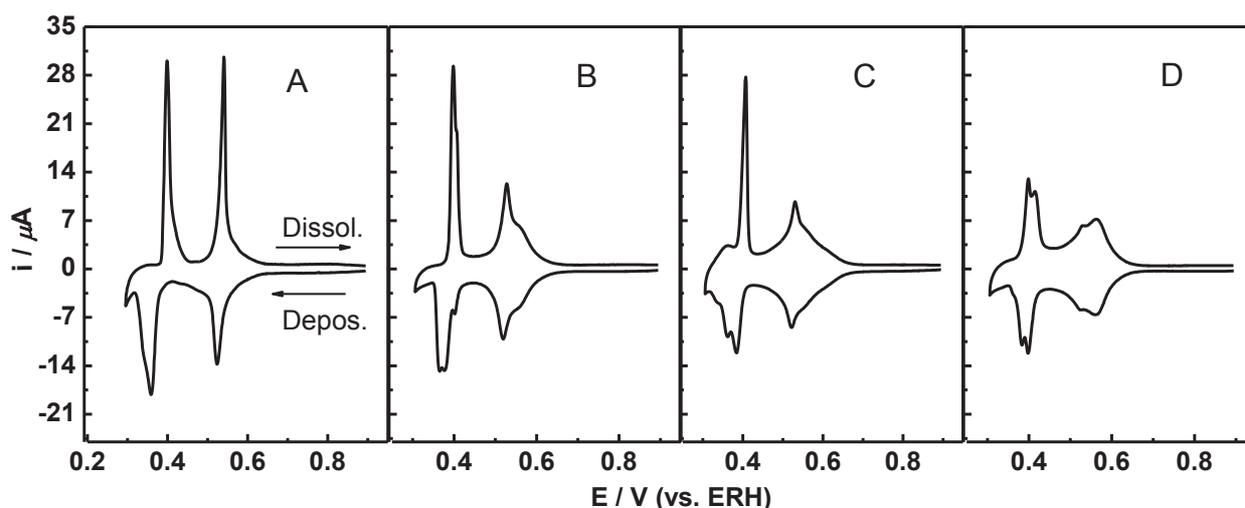
<b>Substrato</b> <b>Au(hkl)</b>	<b>Q / <math>\mu\text{C}</math></b>		<b>% aumento</b>
	<b>HClO<sub>4</sub> 0,1 M</b> <b>(0,8-1,7 V)</b>	<b>HClO<sub>4</sub> 0,1 M + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH</b> <b>(0,8-1,7 V)</b>	
111	417,9	436,9	4,5
554	441,1	712,1	63,5
775	436,0	598,4	37,3
332	420,3	762,7	81,5

Considerando os dados informados na Tabela 8, podemos determinar que a superfície de Au(111) é a que apresenta a menor atividade para a ROE, caracterizado pelo aumento de apenas 4,5 % na carga da região de formação de óxido. Isto pode ser explicado a partir do fato de que não há defeitos ou a densidade de defeitos é muito baixa na superfície eletródica. Assim, a resposta catalítica desta superfície está associada à atividade intrínseca do material, que por sua vez está relacionada com a estrutura eletrônica do material que compõe o eletrodo. À medida que defeitos são introduzidos nesta superfície idealmente plana a atividade catalítica, representada pela densidade de corrente de oxidação, aumenta. Isto acontece devido a que qualquer tipo de defeito proporciona sítios de maior reatividade à superfície, como consequência da presença de átomos com baixo número de coordenação.

Uma questão que resulta importante de responder é se a baixa reatividade destes substratos de Au para a oxidação de etanol em meio ácido é devido à inabilidade do material de oxidar CO (intermediário formado a partir da quebra da ligação C-C) a CO<sub>2</sub>, ou à incapacidade por parte do Au de quebrar a ligação C-C, mesmo na presença de defeitos superficiais. Contudo, com o exposto até o momento podemos concluir que a baixa atividade para oxidar etanol nas faces vicinais de Au estudadas está majoritariamente relacionada com a inabilidade que os substratos de Au têm para quebrar a ligação C-C presente na molécula de etanol e não com a impossibilidade de oxidar o CO produzido a partir desta quebra. Isto pode ser visto facilmente a partir das diferenças nos voltamogramas na região de potencial compreendida entre 0,05 e 0,9 V dos voltamogramas mostrados nas Figuras 25 e 27, onde a oxidação de CO ocorre de forma visível (altas correntes faradaicas na Figura 25) enquanto que na mesma região de potencial da Figura 27 não há correntes associadas a processos faradaicos. Assim, devido à incapacidade de quebrar a ligação C-C por parte dos substratos, espera-se que os produtos principais da oxidação entre 1,1 e 1,7 V sejam acetaldeído e ácido acético, sendo o primeiro o mais abundante, como reportados na literatura para Au policristalino [54, 103].

### *3.2.2 Modificação superficial dos substratos pela Pt.*

Para poder depositar a Pt sobre os substratos de Au é necessário numa primeira etapa, conforme foi mencionado anteriormente, depositar por DRS uma monocamada de Cu. Os perfis voltamétricos da deposição/dissolução de Cu no regime de DRS para todas as faces monocristalinas são mostrados na Figura 28.



**Figura 28.** Perfis voltamétricos da deposição de Cu por DRS nas superfícies vicinais de Au em  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CuSO}_4 + 0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ .  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ . (A) Au(111), (B) Au(554), (C) Au(775) e (D) Au(332).

O perfil obtido para Au(111) está de acordo com dados previamente publicados na literatura por vários autores [104-107]. Já aqueles das faces (554), (775) e (332) estão em concordância com os voltamogramas reportados por Kuzume e colaboradores [55]. Na tabela 9 são indicados os valores de  $E_{\text{pico}}$  dos picos presentes na varredura catódica para cada face de Au.

**Tabela 9 -** Valores de potencial de pico ( $E_{\text{pico}}$ ) extraídos dos voltamogramas mostrados na Fig. 28.

Face		$E_{\text{pico}} / \text{V}$	
111	-	0,36	0,34
554	-	0,40	0,38
775	0,52	0,40	0,36
332	0,56	0,40	0,38

O pico centrado em 0,52 V está presente em todos os voltamogramas e segundo Kuzume e colaboradores está associado à formação de um filme com a estrutura do tipo *honeycomb* ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) R30° sobre os terraços (111) com  $\theta_{\text{Cu}} \leq 2/3$ . Já

o pico centrado entre 0,36 e 0,40 V, e o ombro em 0,34 V, estão relacionados com a transformação  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ \rightarrow (1 \times 1)$  que ocorre em degraus e terraços, respectivamente, a medida que  $\theta_{Cu}$  aumenta.

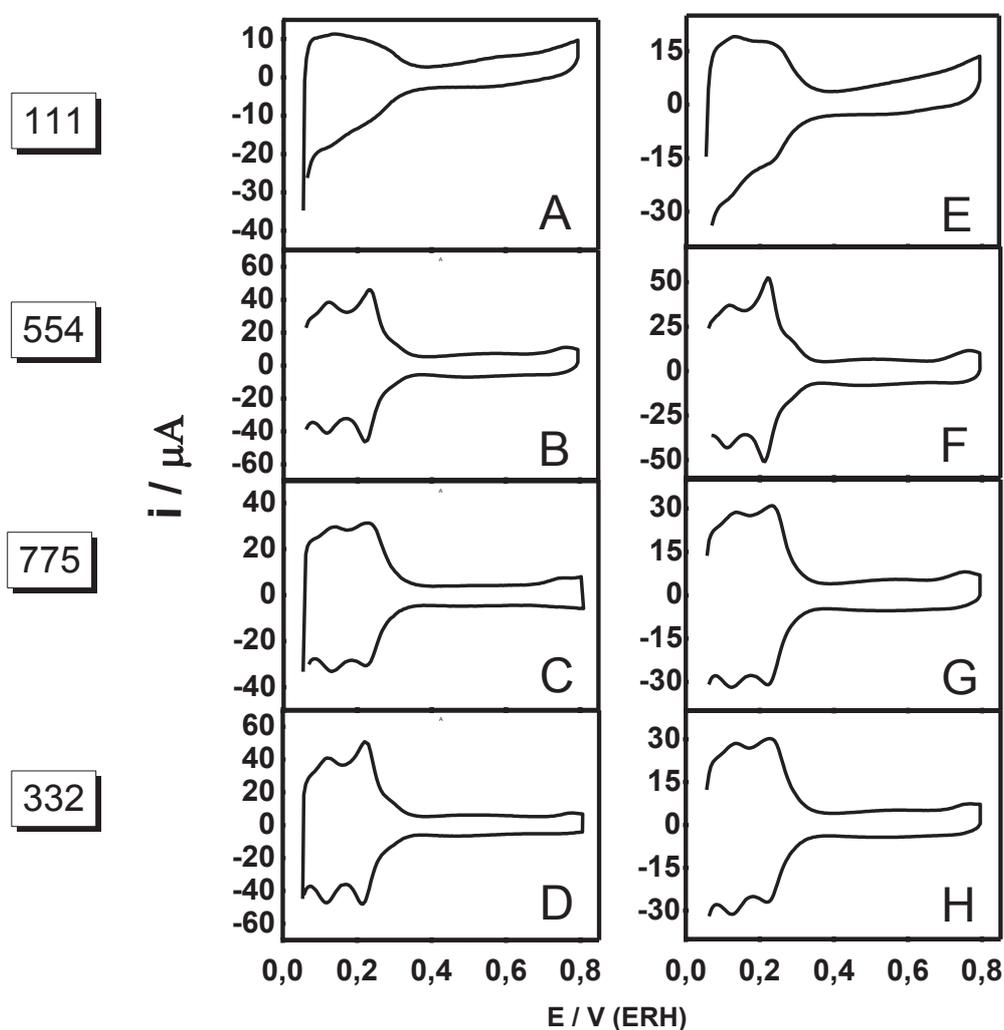
No caso das superfícies vicinais de Au, o voltamograma da face (332) apresenta um pico centrado em 0,56 V. Por comparação com voltamogramas de deposição de Cu obtidos da literatura para a face (110) [55, 108], determinou-se que ele corresponde à nucleação da fase de Cu sobre os degraus da mesma orientação cristalográfica. Como o perfil voltamétrico da face (110) não apresenta nenhum pico na região de potenciais 0,34-0,4 V, concluiu-se que estes picos estão também relacionados com a transformação de fase mencionada para o caso da superfície (111).

Devido ao fato de todos os valores de  $E_{pico}$  extraídos dos voltamogramas mostrados na Figura 28 serem iguais aos reportados por Kuzume et al. [55], concluímos que as superfícies usadas no presente trabalho possuem uma alta qualidade e que a metodologia de limpeza e preparação dos eletrodos é adequada para a obtenção de resultados reprodutíveis. Uma vez que estes requisitos foram constatados, procedeu-se à modificação superficial dos substratos de Au pela Pt pelo procedimento discutido na seção experimental (Seção 2). No entanto, no caso das superfícies monocristalinas de Au uma única cobertura de Pt foi utilizada, uma vez que o objetivo é avaliar a influência dos defeitos superficiais no substrato na atividade catalítica da Pt. Para isto a modificação superficial foi realizada usando o sal de  $Pt^{2+}$ , que permite a deposição de uma monocamada completa.

Em continuação serão mostrados os resultados obtidos no estudo da eletrooxidação de etanol e monóxido de carbono utilizando estas superfícies de Pt/Au(hkl) como material eletródico.

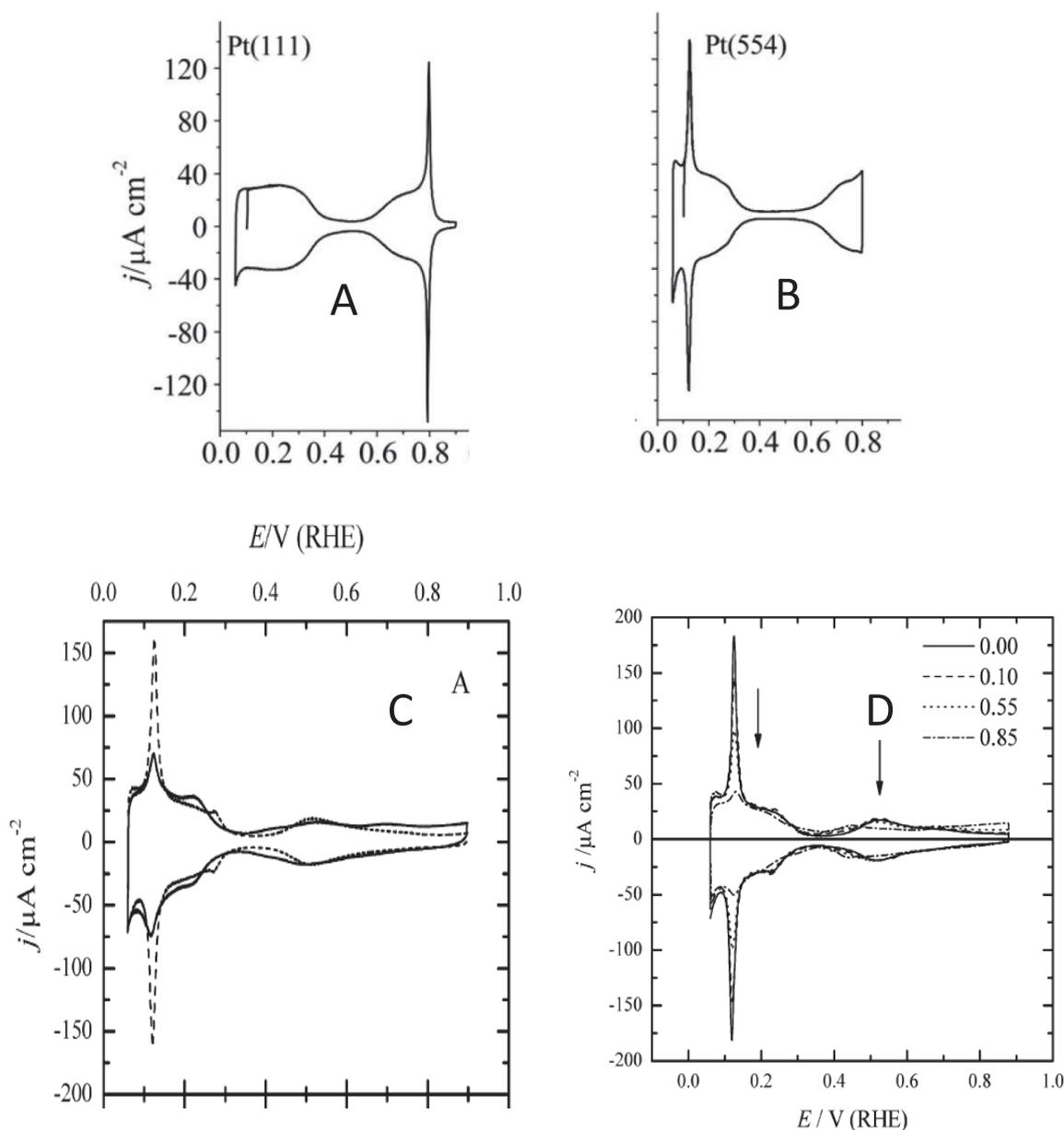
## 3.2.3 Caracterização dos substratos Pt/Au(bkl)

Uma vez depositada a monocamada de Pt nos substratos de Au, foram realizados experimentos de voltametria cíclica em  $\text{HClO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  no intuito de avaliar o estado superficial dos depósitos. Os perfis voltamétricos obtidos são mostrados na Figura 29.



**Figura 29.** Voltamogramas das camadas de Pt depositadas nas diferentes faces de Au conforme indicado na figura. (A-D)  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; (E-H)  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Para poder estabelecer uma comparação, voltamogramas extraídos da literatura de Pt (111), (554), (775) e (332) em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  são mostrados na Figura 30.



**Figura 30.** Voltamogramas extraídos da literatura para diferentes superfícies vicinais de Pt pura. A) Pt(111) [102]; B) Pt(554)[102]; C) Pt(775) (linha descontinua)[17] e D) Pt(332) (linha contínua) [17].

Como se pode observar a partir da Figura 29, os voltamogramas das camadas de Pt depositadas nas diferentes faces de Au são compostos por uma região de

dupla camada elétrica compreendida entre 0,4 e 0,8 V e uma região entre 0,05 e 0,3 V que dá conta dos processos de adsorção/dessorção de H, em ambos os eletrólitos. Na região de adsorção/dessorção de H, dois picos são apresentados tanto na varredura catódica quanto anódica. Os valores de  $E_{\text{pico}}$  são apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10** - Valores de E dos picos observados nos voltamogramas da Fig. 29.

<i>Eletrólito</i>	<i>Orientação cristalográfica do substrato</i>	$E_{1\text{Catódico}} / \text{V}$	$E_{1\text{Anódico}} / \text{V}$	$E_{2\text{Catódico}} / \text{V}$	$E_{2\text{Anódico}} / \text{V}$
<i>HClO<sub>4</sub></i>	<i>554</i>	0,121	0,117	0,233	0,220
	<i>775</i>	0,134	0,13	0,228	0,222
	<i>332</i>	0,122	0,118	0,221	0,214
<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	<i>554</i>	0,119	0,111	0,221	0,2121
	<i>775</i>	0,136	0,124	0,233	0,222
	<i>332</i>	0,135	0,124	0,228	0,220

Como é possível observar a partir dos valores reportados na Tabela 10, os valores de  $E_{\text{pico}}$  não dependem da orientação cristalográfica do substrato de Au. Dos picos observados tanto na varredura catódica quanto anódica, aqueles centrados em torno de 0,12 V foram também observados por Clavilier [58], Del Colle [17] e Farias [102] et al. para as superfícies (554), (775) e (332) de Pt. Entretanto, a intensidade destes picos é notavelmente menor que aquela observada nos voltamogramas da Figura 29 na mesma solução eletrolítica. Particularmente, o estudo realizado por Clavilier e colaboradores [58] usando superfícies de Pt da família  $[n(111) \times (111)]$  (com  $3 < n < 40$ ) demonstrou que conforme o comprimento do terraço (n) aumenta, a carga associada a este pico diminui. Paralelamente, os picos característicos do plano (111) centrados em 0,8 V (ver Fig. 30 A) se intensificam à medida que n aumenta. Baseados nestes resultados, podemos concluir que os picos centrados em 0,12 V são gerados pela adsorção/dessorção de H em degraus ( $E_{\text{degraus}}$ ) enquanto que aqueles centrados em 0,8 V correspondem a processos de adsorção/dessorção de  $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$  nos terraços ( $E_{\text{terraços}}$ ). Cabe destacar que, de acordo com o trabalho de Clavilier e

colaboradores, o sinal associado à adsorção em terraços não se torna evidente no perfil voltamétrico até um certo comprimento crítico do terraço ( $n = 20$ ). Dado que as superfícies de Au utilizadas como substratos para a deposição da camada de Pt possui no máximo 10 átomos de comprimento, sinais na região de potencial compreendida entre 0,4 e 0,8 V não são esperados nos voltamogramas da Figura 29.

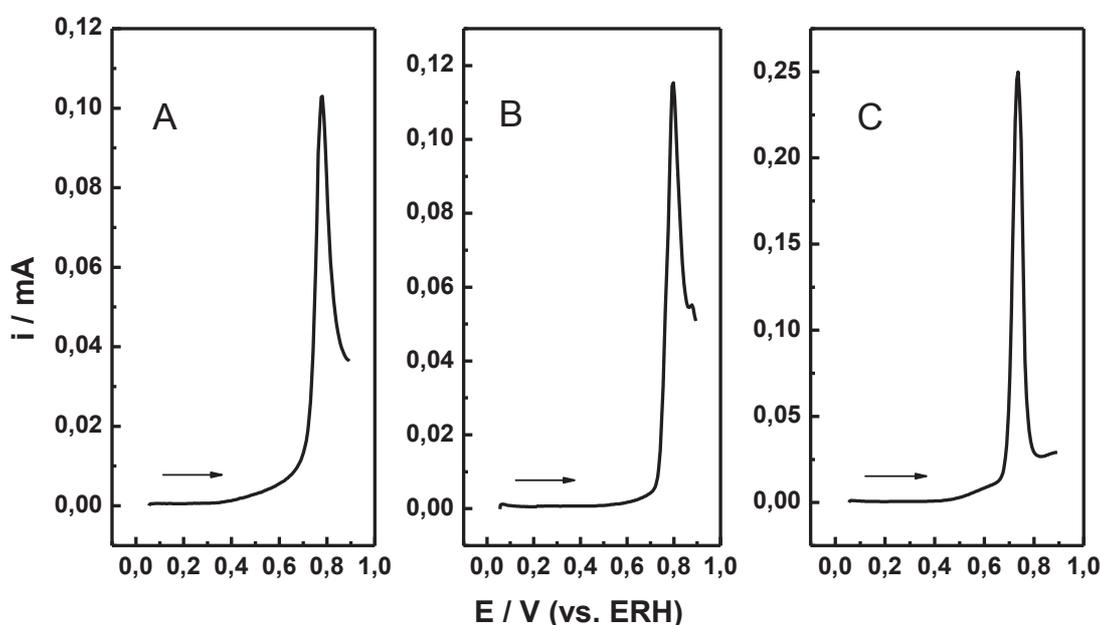
No entanto, os picos que aparecem a aproximadamente 0,2 V e que são observados nos voltamogramas de todas as superfícies vicinais modificadas não podem ser relacionados com nenhum sinal associado às faces basais (111) ou (110), que são as orientações cristalográficas dos terraços e dos degraus, respectivamente, nos substratos de Au. O fato de que o potencial onde aparecem estes picos é maior que o  $E_{\text{degraus}}$  e menor que o  $E_{\text{terraço}}$  sugere que os processos de adsorção/dessorção de H ocorrem em algum tipo de defeito formado no filme de Pt depois de depositado.

Todas as observações mencionadas anteriormente sugerem fortemente que, apesar de que a camada de Pt cobre completamente o substrato de Au em todas as superfícies estudadas, conforme foi mencionado previamente na seção experimental, a orientação cristalográfica da mesma não segue completamente aquela do substrato de Au que serve de molde para o crescimento do filme. No entanto, os resultados de voltametria mostrados até o momento sugerem fortemente que, embora com uma intensidade menor, os picos associados a processos ocorrendo em degraus estão presentes e, portanto, este tipo de defeitos devem estar presentes no filme de Pt, porém de uma forma menos definida. Por outro lado, os novos defeitos criados durante a deposição da camada de Pt tem uma concentração superficial maior, como é indicado pela maior carga faradaica envolvida no pico de dessorção ou adsorção de hidrogênio.

Resulta então interessante estudar as propriedades catalíticas destas superfícies modificadas frente a reações como oxidação de CO ou até mesmo etanol, pontos que serão abordados nas próximas seções.

### 3.2.4 Oxidação de uma monocamada de CO adsorvida sobre Pt/Au(hkl)

Os voltamogramas obtidos para a oxidação eletroquímica de uma monocamada de CO pré-adsorvida a 0,1 V são mostrados na Figura 31, para as três faces vicinais de Au modificadas com Pt. Como é possível observar a partir da figura, o potencial de começo para oxidação de CO varia entre 0,35 e 0,45 V dependendo da orientação cristalográfica do substrato de Au. No entanto, não pode ser definida nenhuma tendência entre a densidade de degraus no substrato de Au e o  $E_{\text{começo}}$  ou o  $E_{\text{pico}}$  (ver Tabela 11).



**Figura 31.** Voltamogramas obtidos para a oxidação de uma monocamada de CO pré-adsorvida a 0,1 V para todas as superfícies vicinais de Au modificadas por Pt. Solução eletrolítica: 0,1 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub>.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . (A) Au(554), (B) Au(775) e (C) Au(332).

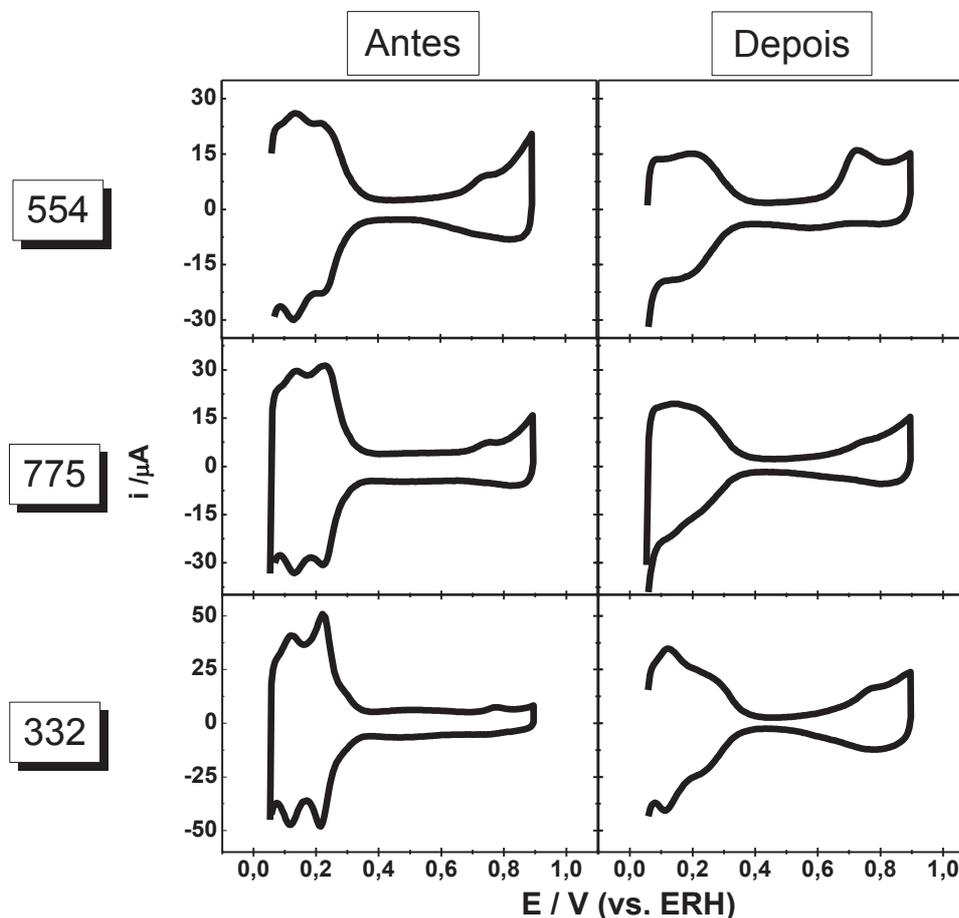
**Tabela 11** -  $E_{\text{pico}}$  extraído dos voltamogramas mostrados na Figura 31.

<i>Face</i>	<i><math>E_{\text{pico}} / \text{V}</math></i>
<b>554</b>	0,78
<b>775</b>	0,79
<b>332</b>	0,74

O formato das curvas apresentadas na Figura 31 é levemente diferente daquelas observadas em resultados reportados na literatura para outras superfícies vicinais de Pt pura [42, 109]. No entanto, é possível determinar que os valores  $E_{\text{pico}}$  apresentados na Tabela 11 estão em concordância com aqueles reportados por Lebedeva [42], Climent [110] e Massong [111] et al. para as faces 554, 775 e 332 de Pt pura, respectivamente.

Uma questão interessante que surge é comparar os voltamogramas obtidos em  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$  das faces de Au modificadas com Pt antes e depois de realizar o experimento de oxidação de CO. Na Figura 32 são mostrados os voltamogramas de forma comparativa para todas as superfícies eletródicas. Os valores da carga envolvida no processo de dessorção de H para cada face foram calculados pelo método de integração da região anódica compreendida entre 0,05 e 0,4 V. Estes valores são mostrados na Tabela 12. Como pode ser notado a partir dos valores da tabela, todos os depósitos de Pt apresentam uma diminuição no valor da carga de dessorção de H após oxidação de CO. Estes valores também sugerem que quanto menor o comprimento dos terraços, ou de forma equivalente, quanto maior é a densidade superficial de degraus, menor é a variação observada nos valores de carga. Adicionalmente, os picos na região de adsorção/dessorção de H desaparecem, tornando esta região do voltamograma similar para todas as orientações cristalográficas. Todas estas observações sugerem que existe uma reestruturação da camada de Pt depositada como consequência da forte adsorção de monóxido de carbono. Pelo formato dos perfis voltamétricos após

reestruturação, o filme de Pt pareceria adotar uma estrutura desordenada, uma vez que estes perfis resultam parecidos com os de Pt policristalina.



**Figura 32.** Voltametria cíclica dos depósitos de Pt antes e depois de stripping de CO. Solução eletrolítica:  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ .  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

**Tabela 12** - Carga faradaica associada à dessorção de H calculada a partir dos voltamogramas da Fig. 32.

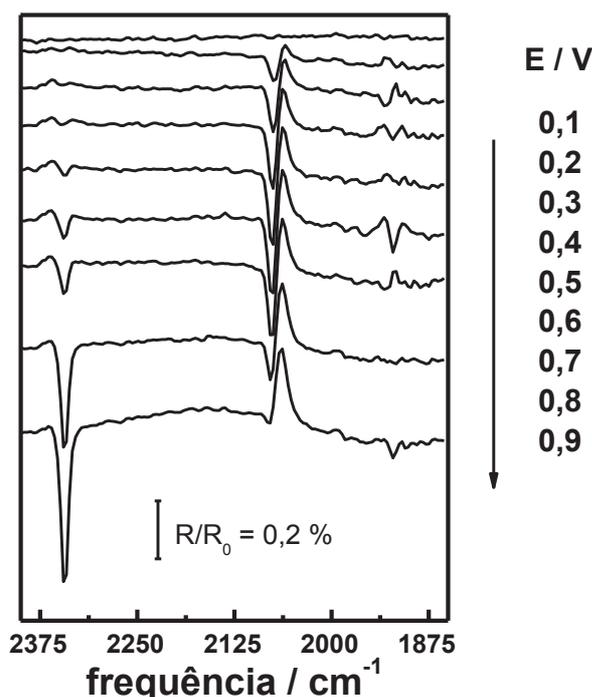
Face	Carga / $\mu\text{C}$		% de variação
	Antes	Depois	
554	99,53	59,67	-40
775	110,12	75	-32
332	145,24	126,24	-13

O fenômeno de reconstrução induzida pela adsorção de diversas moléculas em superfícies monocristalinas de diferentes metais é amplamente reconhecido na

literatura para sistemas em ambiente de ultra alto vácuo [112-115]. Em princípio, a magnitude da reconstrução depende da força de interação adsorbato-metal. De forma geral, quanto mais forte for a ligação entre a molécula de adsorbato e o sítio metálico, maior a extensão da reconstrução, uma vez que compensa possíveis perdas de interações do tipo metal-metal no retículo cristalino do substrato. Entretanto, este é um fenômeno que não depende apenas da energia de adsorção da espécie que promoverá a reconstrução. Outros fatores como temperatura e grau de cobertura ( $\theta$ ) são também importantes, uma vez que em  $\theta$  próximos a 1 podem surgir forças de repulsão entre as moléculas adsorvidas no filme podendo levar à reconstrução da superfície a fim de minimizar estas repulsões.

Recentemente, Tao e colaboradores [116] estudaram, mediante espectroscopia de fotoelétrons excitados com raios X (XPS) e microscopia de tunelamento de elétrons (STM), a reconstrução de superfícies (557) e (332) de Pt pura devido à adsorção de monóxido de carbono. Os autores encontraram que ambas as faces sofrem uma reconstrução superficial após adsorção de monóxido de carbono, sendo o padrão estrutural resultante da reconstrução dependente da orientação cristalográfica dos degraus. O fenômeno de reconstrução superficial é reversível frente a pressão de CO na câmara de análises. Analisando as linhas 4f da Pt e 1s do O por XPS os autores determinaram que o CO se adsorve principalmente na forma de ponte e linear.

Com o objetivo de identificar o tipo de adsorção de CO (linear ou ponte) nos substratos de Au modificados por Pt foram realizados experimentos de espectroscopia de FTIR *in situ*, no intuito de acompanhar a oxidação de uma monocamada de CO previamente adsorvida a 0,1 V. Dado que os perfis voltamétricos para oxidação de CO mostrados na Figura 31 são similares, os experimentos de espectroscopia foram realizados com uma única superfície. Na Figura 33 é apresentada uma série de espectros de FTIR coletados durante a varredura de potencial de 0,1 a 0,9 V para o substrato Pt/Au(775).



**Figura 33.** Série de espectros de FTIR *in situ* coletados durante a oxidação de uma monocamada de CO adsorvida em 0,1 V aplicando uma varredura de potencial de 0,1 a 0,9 V. N° de interferogramas coletados: 100. Resolução: 8  $\text{cm}^{-1}$ .

Na série de espectros mostrados na Figura 33 é possível identificar as bandas de estiramento C-O de  $\text{CO}_{\text{Linear}}$  ( $2040 \text{ cm}^{-1}$ ) e o estiramento assimétrico O-C-O de  $\text{CO}_2$  ( $2343 \text{ cm}^{-1}$ ). O aumento da intensidade da banda centrada em  $2343 \text{ cm}^{-1}$  com o aumento do potencial de eletrodo sugere que a oxidação da camada de CO adsorvida começa a partir de 0,3 - 0,4 V, valor comparável ao extraído dos voltamogramas mostrados na Figura 29. Entretanto, um sinal centrado em torno de  $1920 \text{ cm}^{-1}$  está presente na maioria dos espectros mostrados na Figura 33, embora não seja possível estabelecer uma tendência no comportamento da banda. Este sinal não poderia, em princípio, ser associado com CO adsorvido na configuração de ponte, uma vez que a banda associada a esta espécie aparece em aproximadamente  $1800 \text{ cm}^{-1}$ , segundo dados reportados na literatura [117, 118]. A contribuição dos sítios de Au é descartada, uma vez que o sinal de CO adsorvido sobre Au aparece acima de  $2050 \text{ cm}^{-1}$  [119]. Isto sugere que o sinal estaria sendo causado pela adsorção de moléculas de CO em sítios de Pt diferenciados criados no filme depositado como consequência da estrutura dos substratos de Au(hkl),

embora técnicas adicionais precisam ser usadas para confirmar esta hipótese. Este sinal foi também observado nos experimentos de oxidação de etanol como será mostrado na próxima seção, sugerindo que .

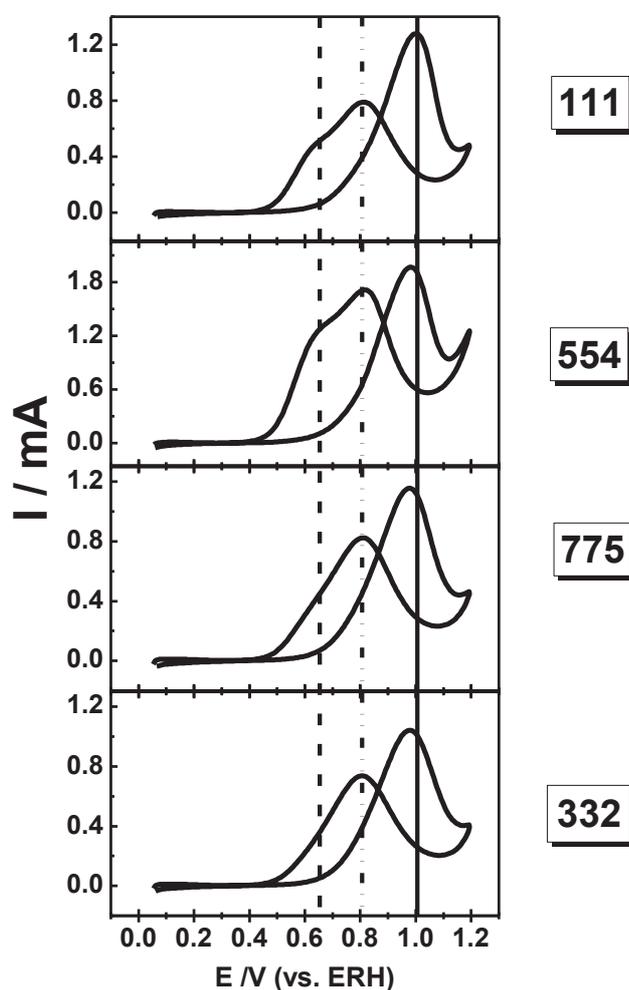
### 3.2.5 Oxidação de etanol sobre Pt/Au(hkl)

Os substratos monocristalinos de Au modificados com Pt foram utilizados para investigar a eletrooxidação de etanol. Para isto foram realizados experimentos de voltametria cíclica e espectroscopia de FTIR *in situ*. Os voltamogramas para a oxidação de etanol obtidos são apresentados na Figura 34.

Diferenças nos voltamogramas da Figura 34 são evidentes. Em primeiro lugar, na varredura anódica é possível observar a presença de apenas um pico em todas as faces estudadas. Para Pt/Au(111) o potencial deste pico de oxidação ( $E_{\text{oxid}}$ ) é aproximadamente 1 V, enquanto que para todas as superfícies vicinais modificadas este valor encontra-se levemente deslocado para menores valores de potencial (ver linha contínua na Figura 34). No entanto, nenhuma relação pode ser estabelecida entre  $E_{\text{oxid}}$  e a densidade de degraus presente no substrato de Au. Já na varredura catódica, é possível notar a presença de dois picos, cujas intensidades relativas depende da orientação cristalográfica superficial do substrato de Au. Os valores de E para estes picos de reativação é de 0,8 e 0,65 V aproximadamente, sendo que a intensidade daquele centrado em 0,6 V diminui conforme a densidade de defeitos aumenta ((111)→(332)).

De especial interesse resulta a comparação entre os perfis mostrados na Figura 34 com aqueles reportados na literatura para a eletrooxidação de etanol em superfícies (111), (554), (775) e (332) de Pt pura [9, 17, 120] em condições experimentais similares. No caso de Pt(111), o voltamograma reportado por Xia e colaboradores [9] apresenta apenas um pico na varredura anódica centrado em 0,6 V e um pico na varredura catódica centrado em 0,5 V. Para Pt(554), Lai e Koper

[120] reportaram um voltamograma apresentando dois picos da mesma forma que para Pt(111) mas com o pico de oxidação e de reativação centrados em 0,7 e 0,6 V, sendo estes valores 0,3 V menores que os observados para os substratos Pt/Au(hkl). Já no caso de Pt(775) e Pt(332), Del Colle et al. [17] reportaram perfis voltamétricos visivelmente diferentes àqueles mencionados anteriormente. Em primeiro lugar, a varredura anódica apresenta dois picos de oxidação centrados em 0,5 e 0,8 V e a varredura catódica apresenta um único pico de reativação em aproximadamente 0,65 V.



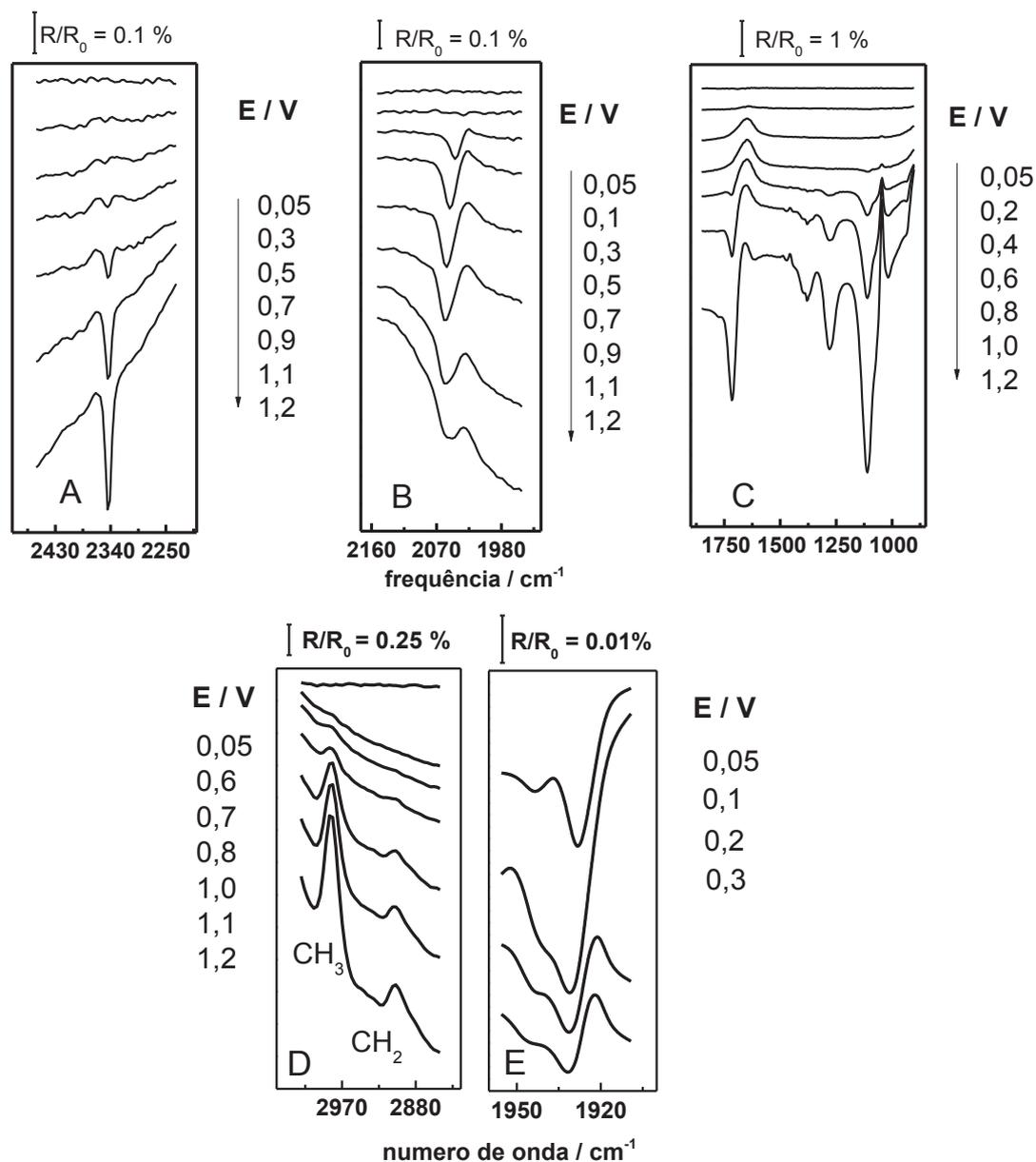
**Figura 34.** Voltamogramas para oxidação de etanol sobre Pt/Au(hkl). Orientação cristalográfica do substrato de Au conforme indicado na figura. Solução:  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  etanol +  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HClO}_4$ .  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Uma característica interessante que pode ser observada em todos os voltamogramas extraídos da literatura é que a densidade de corrente da onda anódica é menor que aquela da onda catódica. Isto foi explicado como sendo

consequência do fato de que no começo da varredura anódica CO é formado como consequência da quebra da ligação C-C envenenando a superfície da Pt. Esta espécie é oxidada a acima de 0,5 V, liberando os sítios da Pt para que novas moléculas de etanol possam se adsorver nos sítios ativos e sofrer a oxidação. Desta forma, o estado superficial no começo da varredura catódica é diferente daquele no início da varredura anódica, fazendo com que a corrente aumente ao inverter o sentido da varredura de potencial [17].

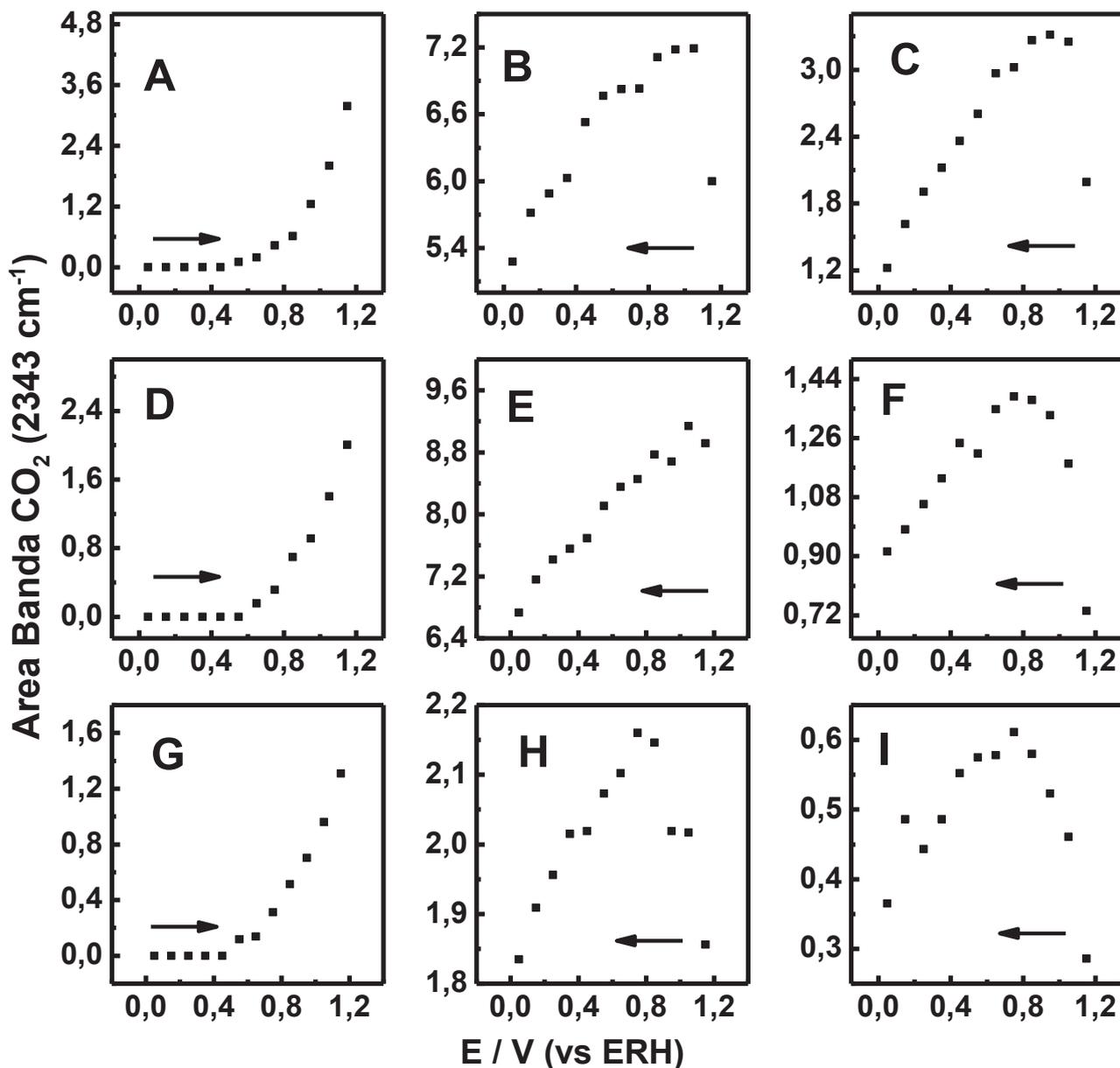
Para compreender melhor a resposta obtida nos experimentos de voltametria cíclica, foram conduzidos experimentos de espectroscopia de FTIR *in situ* no intuito de acompanhar a formação de produtos da reação de oxidação de etanol durante a aplicação de uma varredura de potencial de 0,05 até 1,2 V. Os espectros foram coletados durante as varreduras catódica e anódica a fim de determinar as espécies responsáveis pelas duas contribuições aos picos de reativação mostrados na Figura 34. Os espectros coletados para os depósitos de Pt sobre Au(554), Au(775) e Au(332) apresentaram as mesmas características, portanto, apenas a série de espectros de Pt/Au(554) é mostrada na Figura 35 de forma representativa. Da mesma forma, como a única diferença observada entre as varreduras anódica e catódica é a intensidade relativas das bandas, apenas aqueles espectros coletados na varredura anódica são mostrados.

De maneira geral, foi possível determinar que os principais produtos formados a partir da oxidação de etanol são CO<sub>2</sub>, acetaldeído e ácido acético em todas as superfícies de Au modificadas pela Pt, da mesma forma que para Pt pura. A presença destes produtos foi determinada pela presença das bandas centradas em 2343, 933 e 1280 cm<sup>-1</sup> (ver Tabela 4), respectivamente. Também foi possível detectar a formação de CO (2040 cm<sup>-1</sup>) a baixos potenciais como pode ser observado na Figura 35 B.

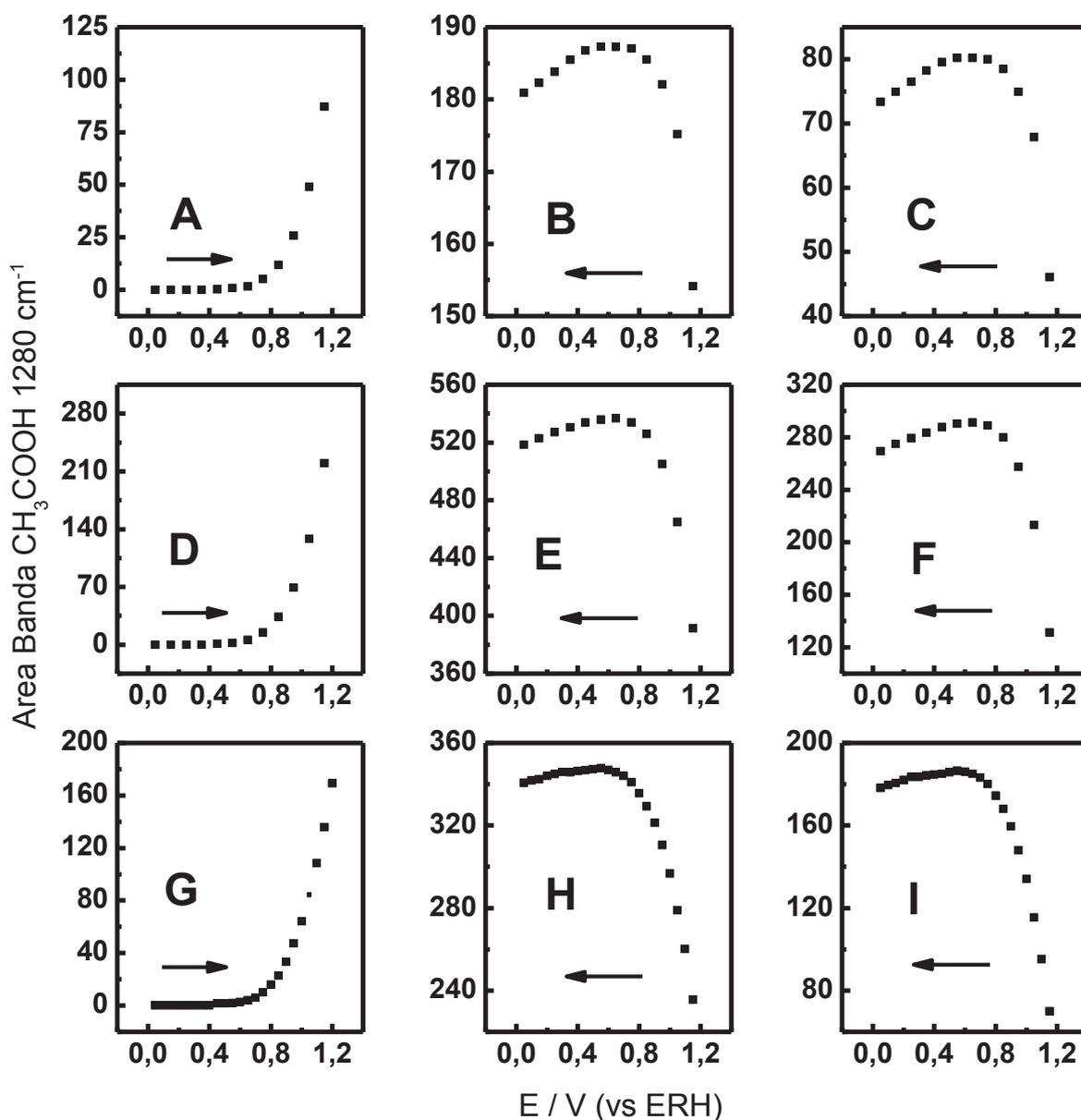


**Figura 35.** Séries de espectros coletados durante a varredura anódica para a oxidação de etanol sobre Pt/Au(554). N° de interferogramas coletados: 60. Resolução:  $8\text{ cm}^{-1}$ . (A) banda associada à formação de  $\text{CO}_2$ , (B) banda de  $\text{CO}_{\text{Linear}}$ , (C) região do espectro mostrando as bandas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e  $\text{CH}_3\text{CHO}$  centradas em  $1280$  e  $933\text{ cm}^{-1}$ , (D) região do espectro mostrando o estiramento C-H dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  de etanol e (E) banda associada à formação de espécie CO adsorvida em uma configuração diferente da forma ponte ou linear.

Para poder estabelecer uma tendência, as bandas associadas a produtos finais ( $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) da oxidação de etanol foram integradas e representadas em função do potencial aplicado. As representações são mostradas nas Figura 36 e 37.



**Figura 36.** Valores de área em função do potencial aplicado calculados a partir da banda de estiramento assimétrico O-C-O na molécula de  $\text{CO}_2$  centrada em  $2343 \text{ cm}^{-1}$ . (A-C)Pt/Au(554), (D-F)Pt/Au(775) e (G-I)Pt/Au(332). Valores mostrados nas figuras C, F e I foram calculados após reprocessamentos dos espectros tomando como espectro de referência aquele coletado em 1,2 V. As setas na figura indicam o sentido da varredura de potencial.

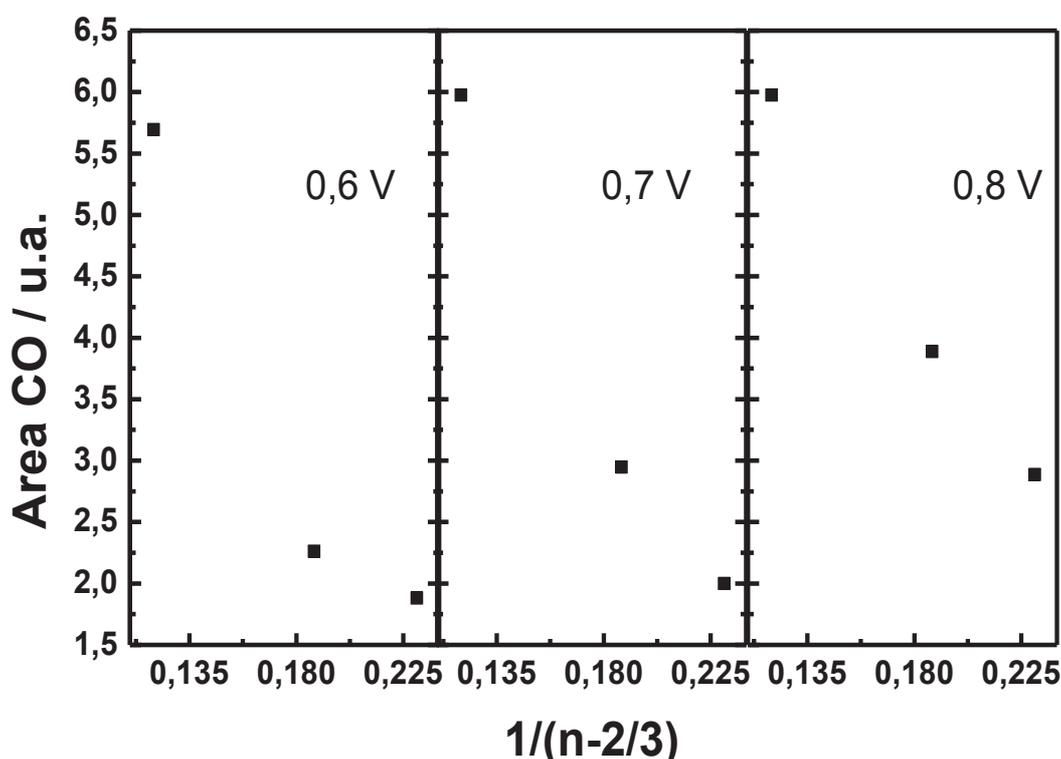


**Figura 37.** Valores de área em função do potencial aplicado calculados a partir da banda de estiramento assimétrico O-C-OH na molécula de CH<sub>3</sub>COOH centrada em 1280 cm<sup>-1</sup>. (A-C)Pt/Au(554), (D-F)Pt/Au(775) e (G-I)Pt/Au(332). Valores mostrados nas figuras C, F e I foram calculados após reprocessamentos dos espectros tomando como espectro de referência aquele coletado em 1,2 V. As setas na figura indicam o sentido da varredura de potencial.

Como é pode ser observado a partir das Figuras 36 e 37, a produção de  $\text{CO}_2$  começa em aproximadamente 0,5 V enquanto que  $\text{CH}_3\text{COOH}$  é formado em potenciais acima de 0,6-0,7 V, em todas as superfícies estudadas. Adicionalmente, analisando as Figuras 36 e 37 C, F e I, é possível notar um aumento na produção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_3\text{COOH}$  após a inversão da varredura de potencial em 1,2 V. É observado também a presença de máximos nos valores de áreas calculados para ambos produtos entre 0,75 e 0,7 V. Uma comparação direta entre estes resultados e os perfis voltamétricos mostrados na Figura 34 sugere que o pico de reativação estaria associado à produção de dióxido de carbono e ácido acético a partir da oxidação de etanol pela via direta (a partir de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{\text{adsorvido}}$ ) ou indireta (envolvendo a formação de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  numa etapa prévia). Este comportamento é diferente àquele observado para Pt(111) por Leung e colaboradores [3], onde o pico de reativação encontra-se associado apenas à produção de ácido acético como demonstrado por espectroscopia de infravermelho de absorção-reflexão (IRRAS).

A banda de CO foi integrada em 0,6; 0,7 e 0,8 V para todas as superfícies. Estes valores foram representados em função de  $1/(n - \frac{2}{3})$  para poder estabelecer uma correlação entre a quantidade formada de CO e a densidade de degraus nos substratos de Au. A Figura 38 mostra a representação resultante para os três valores de potenciais tomados como referência. Desta figura observa-se que a quantidade de CO adsorvido sobre Pt diminui com o aumento da densidade de degraus no substrato de Au que serve como molde para crescimento do filme. Este resultado concorda com aquele mostrado na Figura 36, onde uma diminuição na produção de  $\text{CO}_2$  também é evidenciada. Como foi concluído anteriormente na seção 3.2.4, o  $E_{\text{começo}}$  da oxidação desta espécie é levemente deslocado para valores mais negativos quando o comprimento dos terraços diminui. Este resultado não explicaria a diminuição advertida nas quantidades de  $\text{CO}_2$  nos experimentos de oxidação de etanol. De fato ambos resultados seguem tendências opostas, razão pela qual é possível concluir que a queda na produção de dióxido de carbono não é causada

pelo envenenamento dos sítios ativos presentes nos sítios ativos no filme de Pt e sim por uma queda na eficiência da quebra da ligação C-C na molécula de etanol adsorvida à medida que a número de átomos de nos terraços do substrato de Au diminui.

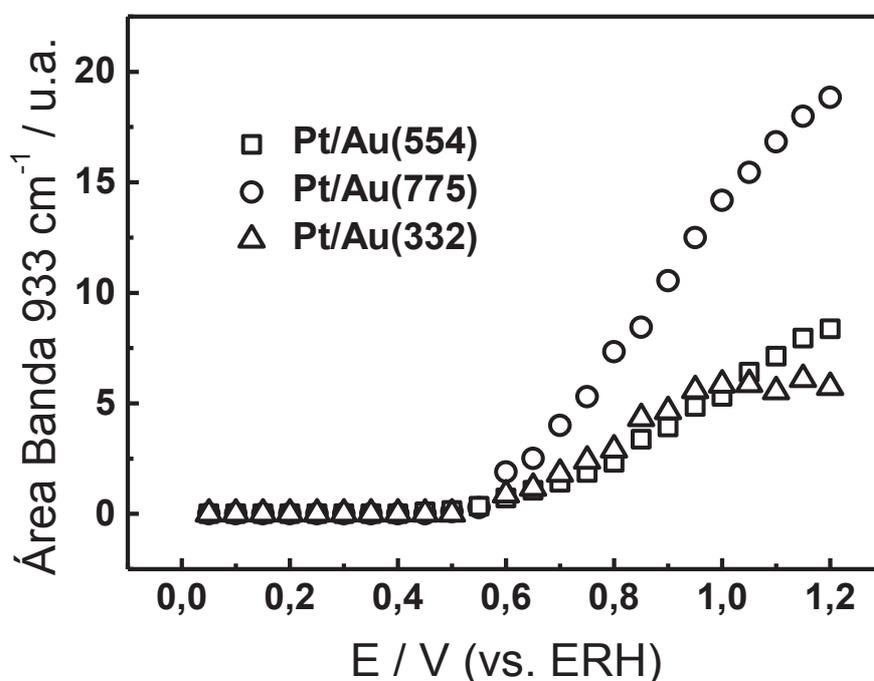


**Figura 38.** Área da banda de CO ( $2040\text{ cm}^{-1}$ ) calculada a partir dos espectros de FTIR *in situ* para a eletrooxidação de etanol em função de  $1/(n-2/3)$ , sendo  $n$  o número de átomos no terraço do substrato vicinal de Au. Valores calculados para potenciais de eletrodo de 0,6 V (A), 0,7 V (B) e 0,8 V (C)

No entanto, é importante destacar que o sinal de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  centrado em torno de  $2050\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de FTIR *in situ* da Fig. 35 B está presente em potenciais acima de 0,7 V, situação compatível com resultados obtidos por Del Colle e colaboradores [17] para superfícies vicinais de Pt pura. Contudo, a tendência observada pelos autores é completamente oposta à apresentada neste trabalho, uma vez que foi reportado por eles um aumento na produção de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  com o aumento na densidade de degraus. Adicionalmente, da mesma forma que foi observado pelos autores, as bandas nos espectros de FTIR *in situ* pertencentes a  $\text{CO}_{\text{ads}}$  são bipolares em todas as superfícies estudadas, indicando que esta espécie já estava

sendo formada no potencial em que foi coletado o espectro de referência. Isto demonstra que já em baixos potenciais a adsorção de etanol ocorre de forma dissociativa em todas as superfícies, gerando CO e fragmentos  $\text{CH}_x$ . No entanto, a queda nos níveis de  $\text{CO}_2$  produzido sugere que esta adsorção dissociativa é desfavorecida na direção (554)  $\rightarrow$  (332).

Por outro lado, a Figura 37 mostra que há um aumento na produção de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  quando se passa de Pt/Au(554) para Pt/Au(775), tanto na varredura catódica quanto anódica. Porém, ao passar de Pt/Au(775) para Pt/Au(332) a produção cai novamente, embora os níveis de produção permaneçam acima dos valores obtidos para Pt/Au(554). Para melhor entender este comportamento se torna necessário analisar o comportamento da banda centrada em  $933\text{ cm}^{-1}$  gerada pelo estiramento assimétrico na molécula de acetaldeído. Os valores da área desta banda foram representados em função do potencial de eletrodo e o resultado é mostrado na Figura 39.



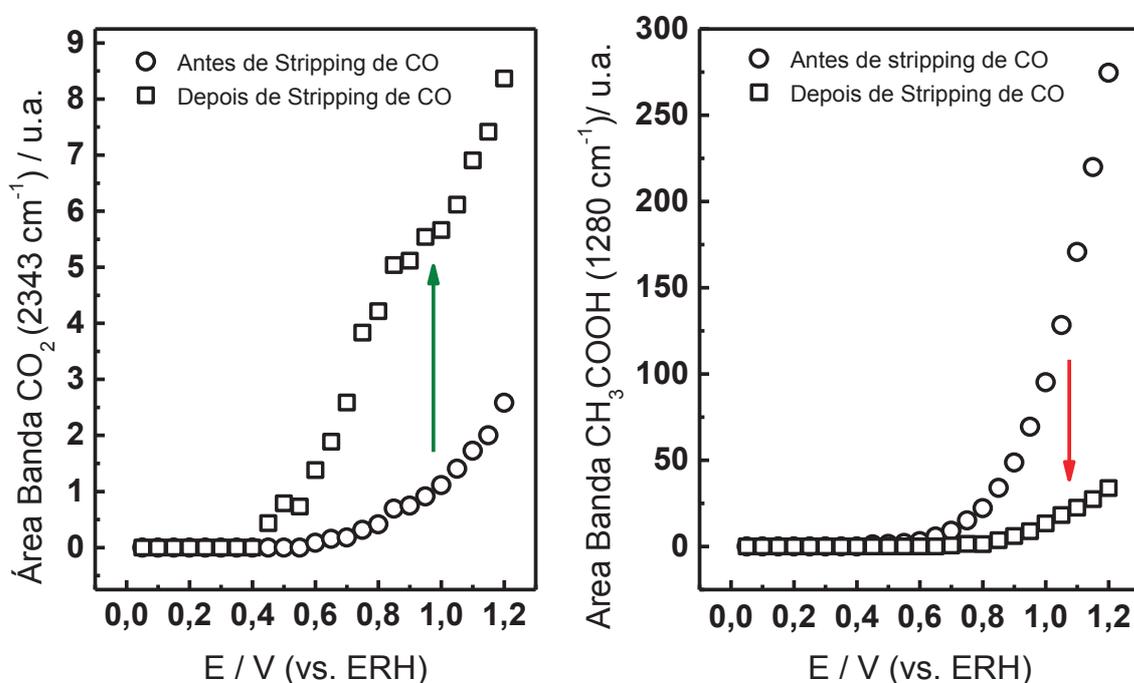
**Figura 39.** Áreas da banda centrada em  $933\text{ cm}^{-1}$  em função do potencial de eletrodo para as diferentes superfícies vicinais de Au modificadas com Pt.

A Figura 39 demonstra que o comportamento da banda associada à produção de acetaldeído segue a tendência observada para ácido acético, i.e., há um aumento na produção de acetaldeído passando de Pt/Au(554) a Pt/Au(775) e uma posterior queda na produção passando de Pt/Au(775) a Pt/Au(332). No entanto, como é possível observar a partir da figura, os níveis de produção de acetaldeído para os substratos Pt/Au(554) e Pt/Au(332) são comparáveis, sendo inclusive que para  $E > 1$  V os valores obtidos para Pt/Au(332) são menores que aqueles calculados para Pt/Au(554). Este comportamento não confere com aquele observado para ácido acético, onde a produção desta espécie no substrato de Pt/Au(332), ainda que menor que aquela para Pt/Au(775), continua sendo maior que para Pt/Au(554). Todos estes resultados sugerem que há uma via adicional de formação de ácido acético, além daquela que envolve a formação prévia de acetaldeído.

Vários autores tem proposto, baseados em resultados espectroscópicos, que existem duas via para a produção de ácido acético (ver Figura 1): a) a via direta, onde a molécula de etanol adsorvida sobre Pt reage com espécies oxigenadas formadas na superfície do eletrodo para gerar de forma direta ácido acético, e b) a via indireta, onde o etanol adsorvido sofre uma primeira reação de oxidação para formar acetaldeído que pode ser oxidado em uma etapa posterior para formar ácido acético [2-4, 16, 84, 121]. Considerando a existência destas duas vias, os resultados sugerem que no caso de Pt/Au(332) a via indireta está por alguma razão sendo inibida com respeito a Pt/Au(775), sendo a via direta a de maior contribuição para a formação de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Esta diferença de resposta catalítica pode estar relacionada com o tipo de estrutura formada pela camada de Pt no substrato de Au(332). Da mesma forma em que foi observado para CO, a camada de Pt pode sofrer uma reestruturação como consequência da adsorção de etanol ou até mesmo de intermediários de reação, fazendo com que as propriedades catalíticas de Pt/Au(775) e Pt/Au(332) sejam marcadamente diferentes, apesar de que a diferença no comprimento de terraços nos substratos de Au sejam de apenas um átomo. Para poder entender estes resultados, se torna imprescindível a aplicação de

técnicas adicionais que visem a caracterização estrutural e eletrônica das camadas de Pt depositados nos diferentes substratos vicinais de Au.

Finalmente, foram realizados experimentos de oxidação de etanol acompanhados por espectroscopia de FTIR *in situ* usando a superfície Pt/Au(775) após uma etapa de pré tratamento com CO, seguindo o mesmo procedimento nos experimentos de oxidação de CO da seção 3.2.4. Na Figura 40 são mostradas as representações de área da banda de CO<sub>2</sub> (2343 cm<sup>-1</sup>) e CH<sub>3</sub>COOH (1280 cm<sup>-1</sup>) em função do potencial de eletrodo para ambas superfícies de Pt/Au(775).



**Figura 40.** Área das bandas centradas em 2343 cm<sup>-1</sup> (A) e 1280 cm<sup>-1</sup> (B) em função do potencial de eletrodo para a eletrooxidação de etanol. Superfícies Pt/Au(775) antes (○) e depois (□) de ser submetido a tratamento com CO.

A partir destes resultados é válido afirmar que a reestruturação da camada de Pt induzida pela adsorção de CO a potencial controlado, provoca mudanças na distribuição dos produtos da oxidação de etanol. Esta observação pode ser inferida a partir dos resultados da Figura 40, que mostram um aumento e uma diminuição

na produção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , respectivamente, como indicado pelas setas na figura.

Como foi discutido na seção 3.2.4, a reestruturação do depósito de Pt está associada a uma diminuição da carga faradaica na região de H em todos os substratos estudados, e portanto a uma diminuição da área ativa da camada catalítica. Para isto ocorrer, é necessário que átomos que inicialmente estavam em contato com a solução eletrolítica, percam este contato após a reestruturação. Isto deixaria sítios de Au disponíveis para a adsorção de espécies oxigenadas a baixos potenciais, permitindo a oxidação de CO gerado a partir da adsorção dissociativa da molécula de etanol. Embora os voltamogramas mostrados na Figura 30 B não evidenciem a formação de sítios nos quais a Pt possua uma deficiência de coordenação, estes sítios deveriam estar presentes uma vez que a via de produção de  $\text{CO}_2$  caracterizada pela quebra da ligação C-C é claramente favorecida frente a via de produção de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Novamente, se torna necessário a utilização de outras técnicas que forneçam informações acerca das mudanças estruturais na camada catalítica devido à forte adsorção de espécies como CO ou até mesmo etanol, para poder entender como estas mudanças afetam a resposta catalítica do substrato.

## 4. Conclusões e Perspectivas

---

No presente trabalho foi demonstrado a respeito dos depósitos de Pt sobre Au policristalino que aquele com maior conteúdo de Pt apresentou uma estabilidade maior. As monocamadas de Pt são estruturadas na forma de clusters de 1-2 nm de diâmetro de acordo com os resultados de voltametria cíclica. Foi possível determinar que a habilidade de quebrar a ligação C–C presente na molécula de etanol aumenta com a diminuição do conteúdo de Pt sobre o substrato de Au policristalino, conforme foi demonstrado por FTIR *in situ*, provavelmente como consequência das estruturas formadas pelo depósito. Quando a atividade é avaliada por cronoamperometria, é observado que a desativação dos depósitos de Pt ocorre mais rapidamente que em Pt policristalina. Os experimentos de FTIR *in situ* mostraram que o mecanismo da reação de eletrooxidação de etanol ao longo da varredura de potencial varia de forma oposta quando os depósitos são comparados com o eletrodo de Pt pura. No caso da Pt pura, a medida que o potencial de eletrodo aumenta as vias de produção de acetaldeído e/ou ácido acético são favorecidas, ao passo que a tendência oposta é observada nos depósitos de Pt<sup>II</sup> e Pt<sup>IV</sup>.

Já nos estudos realizados com monocamadas de Pt depositada sobre substratos vicinais de Au da família [n (111) x (111)] foi possível demonstrar que a metodologia de deposição utilizada gera monocamadas completas, sem deixar a superfície do substrato de Au exposta à solução eletrolítica. Apesar destes resultados foi determinado que a camada de Pt depositada não segue a orientação cristalográfica do substrato de Au, conforme foi determinado pela ausência dos picos característicos das correspondentes faces de Pt pura na região de adsorção/dessorção de H. Apesar disto, os experimentos de voltametria cíclica em

solução de  $\text{HClO}_4$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  revelaram a existência de defeitos com uma energética diferenciada daquela dos degraus e terraços.

Nos experimentos de oxidação de CO sobre Pt/Au(hkl), não foi possível estabelecer uma correlação entre o potencial de começo da reação ou  $E_{\text{pico}}$  com a densidade de defeitos na superfícies de Au, embora os potenciais do máximo de corrente nos voltamogramas estejam em concordância com dados reportados para superfícies vicinais de Pt. No entanto, foi demonstrado que a camada de Pt sofre uma reestruturação como consequência da forte interação da molécula de CO com os átomos de Pt na camada depositada, sendo possível determinar que a extensão desta reconstrução, caracterizada pela variação na área ativa do depósito, depende do comprimento de terraço, sendo menor para o material Pt/Au(332).

Nos estudos da eletrooxidação de etanol foi demonstrado que o substrato de Au tem influência sobre o comportamento catalítico da Pt. Nos perfis voltamétricos foi observado um pequeno deslocamento para menores valores de E do máximo de corrente para o pico de oxidação, enquanto que no pico de reativação foram observadas duas contribuições, uma das quais tem sua intensidade diminuída com a diminuição do comprimento do terraço. Do ponto de vista do mecanismo de reação foi determinado que a produção de  $\text{CO}_2$  diminui com o aumento da densidade de degraus no substrato de Au. Esta diminuição foi interpretada como sendo consequência da incapacidade do material para quebrar a ligação C-C, observação suportada pelo aumento detectado na produção de ácido acético. Através da comparação do comportamento da banda de ácido acético com o correspondente a acetaldeído concluiu-se que existem duas vias para a produção de ácido acético. Entretanto, não foi possível determinar o porque desta variação de comportamento, uma vez que não se tem nenhuma evidência experimental do tipo de estrutura que o filme de Pt forma sobre o substrato de Au.

Pela comparação da atividade catalítica para a oxidação de etanol do material Pt/Au(775) antes e depois de ser submetido à adsorção de CO, determinou-se que os defeitos presentes no substrato de Au exercem um papel ativo durante na

reação, uma vez que a produção de  $\text{CO}_2$  aumenta e a de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  diminui quando estes sítios são expostos.

No entanto, se torna imprescindível a utilização de técnicas de superfície adicionais tais como microscopia de tunelamento de elétrons, difração de elétrons de baixa energia (LEED) e outras, que permitam determinar o tipo de estrutura formada pela Pt depositada nas superfícies vicinais de Au,. Adicionalmente, estudos com espectroscopia fotoeletrônica (XPS/UPS) permitiriam determinar se há variações na estrutura eletrônica da Pt e associá-las à resposta catalítica de cada material.

## *Referências Bibliográficas*

- [1] **Fuel cell handbook** Morgantown: U.S. Department of Energy, 2004. p. 1-33.
- [2] CAMARA, G.A.;IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, p. 315-321, 2005.
- [3] 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 and Interfacial Electrochemistry**, v. 266, p. 317-336, 1989.
- [4] IWASITA, T.;PASTOR, E. A dems and ftir spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 531-537, 1994.
- [5] IWASITA, T.;DALBECK, R.;PASTOR, E.;XIA, X. Progress in the study of electrocatalytic reactions of organic-species. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1817-1823, 1994.
- [6] HITMI, H.;BELGSIR, E.M.;LEGER, J.M.;LAMY, C.;LEZNA, R.O. A kinetic, analysis of the electrooxidation of ethanol at a platinum-electrode in acid-medium. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 407-415, 1994.
- [7] SCHMIDT, V.M.;IANNIELLO, R.;PASTOR, E.;GONZALEZ, S. Electrochemical reactivity of ethanol on porous pt and ptru: Oxidation/reduction reactions in 1 m hcl<sub>4</sub>. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 17901-17908, 1996.
- [8] SHIN, J.;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, p. 122-130, 1996.

- [9] 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, p. 233-240, 1997.
- [10] IANNIELLO, R.;SCHMIDT, V.M.;RODRIGUEZ, J.L.;PASTOR, E. Electrochemical surface reactions of intermediates formed in the oxidative ethanol adsorption on porous pt and ptru. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 471, p. 167-179, 1999.
- [11] PRIETO, M.J.;TREMILIOSI, G. The influence of acetic acid on the ethanol electrooxidation on a platinum electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 13, p. 527-529, 2011.
- [12] PACHECO SANTOS, V.;DEL COLLE, V.;DE LIMA, R.B.;TREMILIOSI-FILHO, G. In situ ftir studies of the catalytic oxidation of ethanol on pt(1 1 1) modified by bi-dimensional osmium nanoislands. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 2376-2385, 2007.
- [13] PACHECO SANTOS, V.;DEL COLLE, V.;BATISTA DE LIMA, R.;TREMILIOSI-FILHO, G. Ftir study of the ethanol electrooxidation on pt(100) modified by osmium nanodeposits. **Langmuir**, v. 20, p. 11064-11072, 2004.
- [14] LAMY, C.;BELGSIR, E.M.;LÉGER, J.M. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (dafc). **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 31, p. 799-809, 2001.
- [15] VIGIER, F.;COUTANCEAU, C.;PERRARD, A.;BELGSIR, E.M.;LAMY, C. Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, p. 439-446, 2004.
- [16] DE SOUZA, J.P.I.;QUEIROZ, S.L.;BERGAMASKI, K.;GONZALEZ, E.R.;NART, F.C. Electro-oxidation of ethanol on pt, rh, and ptrh electrodes. A study using dems and in-situ ftir techniques. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 9825-9830, 2002.

- [17] DEL COLLE, V.;BERNA, A.;TREMILIOSI, G.;HERRERO, E.;FELIU, J.M. Ethanol electrooxidation onto stepped surfaces modified by ru deposition: Electrochemical and spectroscopic studies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, p. 3766-3773, 2008.
- [18] COLMATI, F.;ANTOLINI, E.;GONZALEZ, E.R. Ethanol oxidation on a carbon-supported pt<sub>75</sub>sn<sub>25</sub> electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 73, p. 106-115, 2007.
- [19] COLMATI, F.;ANTOLINI, E.;GONZALEZ, E.R. Effect of temperature on the mechanism of ethanol oxidation on carbon supported pt, ptru and pt<sub>3</sub>sn electrocatalysts. **Journal of Power Sources**, v. 157, p. 98-103, 2006.
- [20] LOPES, T.;ANTOLINI, E.;COLMATI, F.;GONZALEZ, E.R. Carbon supported pt-co (3 : 1) alloy as improved cathode electrocatalyst for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 164, p. 111-114, 2007.
- [21] ANTOLINI, E.;COLMATI, F.;GONZALEZ, E.R. Ethanol oxidation on carbon supported (pt<sub>sn</sub>)(alloy)/sno<sub>2</sub> and (pt<sub>sn</sub>pd)(alloy)/sno<sub>2</sub> catalysts with a fixed pt/sno<sub>2</sub> atomic ratio: Effect of the alloy phase characteristics. **Journal of Power Sources**, v. 193, p. 555-561, 2009.
- [22] COLMATI, F.;ANTOLINI, E.;GONZALEZ, E.R. Preparation, structural characterization and activity for ethanol oxidation of carbon supported ternary pt-sn-rh catalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 456, p. 264-270, 2008.
- [23] CHU, Y.H.;SHUL, Y.G. Combinatorial investigation of pt-ru-sn alloys as an anode electrocatalysts for direct alcohol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 11261-11270, 2010.
- [24] RIBADENEIRA, E.;HOYOS, B.A. Evaluation of pt-ru-ni and pt-sn-ni catalysts as anodes in direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 180, p. 238-242, 2008.
- [25] ZHOU, W.;ZHOU, Z.;SONG, S.;LI, W.;SUN, G.;TSIAKARAS, P.;XIN, Q. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, p. 273-285, 2003.

[26] GREELEY, J.;NORSKOV, J.K.;MAVRIKAKIS, M. Electronic structure and catalysis on metal surfaces. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 53, p. 319-348, 2002.

[27] VUKMIROVIC, M.B.;ZHANG, J.;SASAKI, K.;NILEKAR, A.U.;URIBE, F.;MAVRIKAKIS, M.;ADZIC, R.R. Platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 2257-2263, 2007.

[28] BRANKOVIC, S.R.;WANG, J.X.;ADZIC, R.R. Metal monolayer deposition by replacement of metal adlayers on electrode surfaces. **Surface Science**, v. 474, p. L173-L179, 2001.

[29] ZHANG, J.;LIMA, F.H.B.;SHAO, M.H.;SASAKI, K.;WANG, J.X.;HANSON, J.;ADZIC, R.R. Platinum monolayer on nonnoble metal-noble metal core-shell nanoparticle electrocatalysts for o-2 reduction. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 22701-22704, 2005.

[30] ZHANG, J.L.;VUKMIROVIC, M.B.;SASAKI, K.;NILEKAR, A.U.;MAVRIKAKIS, M.;ADZIC, R.R. Mixed-metal pt monolayer electrocatalysts for enhanced oxygen reduction kinetics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 12480-12481, 2005.

[31] ZHANG, J.;VUKMIROVIC, M.B.;SASAKI, K.;URIBE, F.;ADZIC, R.R. Platinum monolayer electro catalysts for oxygen reduction: Effect of substrates, and long-term stability. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 70, p. 513-525, 2005.

[32] LUO, J.;NJOKI, P.N.;LIN, Y.;MOTT, D.;WANG;ZHONG, C.-J. Characterization of carbon-supported aupt nanoparticles for electrocatalytic methanol oxidation reaction. **Langmuir**, v. 22, p. 2892-2898, 2006.

[33] YANG, L.;CHEN, J.;ZHONG, X.;CUI, K.;XU, Y.;KUANG, Y. Au@pt nanoparticles prepared by one-phase protocol and their electrocatalytic properties for methanol oxidation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 295, p. 21-26, 2007.

- [34] XU, J.B.;ZHAO, T.S.;LIANG, Z.X. Carbon supported platinum-gold alloy catalyst for direct formic acid fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 185, p. 857-861, 2008.
- [35] LIMA, F.;PROFETI, D.;CHATENET, M.;RIELLO, D.;TICIANELLI, E.;GONZALEZ, E. Electro-oxidation of ethanol on rh/pt and ru/rh/pt sub-monolayers deposited on au/c nanoparticles. **Electrocatalysis**, v. 1, p. 72-82, 2010.
- [36] AUTEN, B.J.;LANG, H.;CHANDLER, B.D. Dendrimer templates for heterogeneous catalysts: Bimetallic pt-au nanoparticles on oxide supports. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 81, p. 225-235, 2008.
- [37] DAVIS, S.E.;HOUK, L.R.;TAMARGO, E.C.;DATYE, A.K.;DAVIS, R.J. Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported pt, pd and au catalysts. **Catalysis Today**, v. 160, p. 55-60, 2011.
- [38] BESENBACHER, F.;LAURITSEN, J.V.;WENDT, S. Stm studies of model catalysts. **Nano Today**, v. 2, p. 30-39, 2007.
- [39] BESENBACHER, F.;LAURITSEN, J.V.;LINDEROTH, T.R.;LAEGSGAARD, E.;VANG, R.T.;WENDT, S. Atomic-scale surface science phenomena studied by scanning tunneling microscopy. **Surface Science**, v. 603, p. 1315-1327, 2009.
- [40] BESENBACHER, F. Scanning tunnelling microscopy studies of metal surfaces. **Reports on Progress in Physics**, v. 59, p. 1737, 1996.
- [41] 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, p. 12938-12947, 2002.
- [42] LEBEDEVA, N.P.;KOPER, M.T.M.;HERRERO, E.;FELIU, J.M.;VAN SANTEN, R.A. Co oxidation on stepped pt[n(111)×(111)] electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 487, p. 37-44, 2000.

- [43] LEBEDEVA, N.P.;RODES, A.;FELIU, J.M.;KOPER, M.T.M.;VAN SANTEN, R.A. Role of crystalline defects in electrocatalysis: Co adsorption and oxidation on stepped platinum electrodes as studied by in situ infrared spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 9863-9872, 2002.
- [44] VIDAL-IGLESIAS, F.J.;SOLLA-GULLÓN, J.;CAMPIÑA, J.M.;HERRERO, E.;ALDAZ, A.;FELIU, J.M. Co monolayer oxidation on stepped pt(s) [(n - 1)(1 0 0) × (1 1 0)] surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 4459-4466, 2009.
- [45] ORTS, J.M.;FELIU, J.M.;ALDAZ, A.;CLAVILIER, J.;RODES, A. Electrochemical-behavior of oxalic-acid on platinum-electrodes in acidic medium - pt (100), pt (111), pt (110) and stepped surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 281, p. 199-219, 1990.
- [46] FAJÍN, J.L.C.;CORDEIRO, M.N.D.S.;GOMES, J.R.B. Dft study on the reaction of no oxidation on a stepped gold surface. **Applied Catalysis A: General**, v. 379, p. 111-120, 2010.
- [47] GARCÍA-ARÁEZ, N.;CLIMENT, V.;FELIU, J.M. Potential-dependent water orientation on pt(1 1 1) stepped surfaces from laser-pulsed experiments. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 966-977, 2009.
- [48] LI, F.;ALLEGRETTI, F.;SURNEV, S.;NETZER, F.P.;ZHANG, Y.;ZHANG, W.B.;REUTER, K. Oxygen adsorption on stepped pd(100) surfaces. **Surface Science**, v. 604, p. 1813-1819, 2010.
- [49] LÖFFLER, T.;BUSSAR, R.;XIAO, X.;ERNST, S.;BALTRUSCHAT, H. The adsorption of ethene on vicinally stepped electrode surfaces and the effect of temperature. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 629, p. 1-14, 2009.
- [50] SINGNURKAR, P.;SCHENNACH, R. Adsorption and desorption of co on ni decorated stepped rh(553). **Vacuum**, v. 85, p. 761-767, 2011.
- [51] WANDEL, K. Properties and influence of surface defects. **Surface Science**, v. 251-252, p. 387-395, 1991.

- [52] HUSSAIN, A.;CURULLA FERRÉ, D.;GRACIA, J.;NIEUWENHUYS, B.E.;NIEMANTSVERDRIET, J.W. Dft study of co and no adsorption on low index and stepped surfaces of gold. **Surface Science**, v. 603, p. 2734-2741, 2009.
- [53] MASON, S.E.;GRINBERG, I.;RAPPE, A.M. First-principles extrapolation method for accurate co adsorption energies on metal surfaces. **Physical Review B**, v. 69, p. 161401, 2004.
- [54] TREMILIOSI-FILHO, G.;GONZALEZ, E.R.;MOTHEO, A.J.;BELGSIR, E.M.;LEGER, J.M.;LAMY, C. Electro-oxidation of ethanol on gold: Analysis of the reaction products and mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 444, p. 31-39, 1998.
- [55] KUZUME, A.;HERRERO, E.;FELIU, J.M.;NICHOLS, R.J.;SCHIFFRIN, D.J. Copper underpotential deposition at high index single crystal surfaces of au. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 570, p. 157-161, 2004.
- [56] HAMELIN, A.;MARTINS, A.M. Cyclic voltammetry at gold single-crystal surfaces .2. Behaviour of high-index faces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 407, p. 13-21, 1996.
- [57] STRBAC, S.;ADZIC, R.R.;HAMELIN, A. Oxide formation on gold single-crystal stepped surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 249, p. 291-310, 1988.
- [58] CLAVILIER, J.;EL ACHI, K.;RODES, A. In situ probing of step and terrace sites on pt(s)-[n(111) × (111)] electrodes. **Chemical Physics**, v. 141, p. 1-14, 1990.
- [59] SILVA, F.;MARTINS, A. Surface structural effects on specific adsorption of oxoanions on gold single crystal electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 467, p. 335-341, 1999.
- [60] HAMELIN, A. Double layer properties at sp and sd metal single-crystal electrodes. In: CONWAY, B.E.;WHITE, R.E., BOCKRIS, J.O.M. (Ed.) **Modern aspects of electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1997. v. 16, p. 1-101.

[61] KOLB, D.M. An atomistic view of electrochemistry. **Surface Science**, v. 500, p. 722-740, 2002.

[62] HUFNER, S. **Photoelectron spectroscopy**. Berlin: Springer Verlag, 2003. p. 1-57.

[63] DONIACH, S.;SUNJIC, M. Many-electron singularity in x-ray photoemission and x-ray line spectra from metals. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 3, p. 285, 1970.

[64] GREENLER, R.G. Infrared study of adsorbed molecules on metal surfaces by reflection techniques. **THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS**, v. 44, p. 310-315, 1966.

[65] NART, F.C.;IWASITA, T. In situ ftir as a tool for mechanistic studies: Fundamentals and applications. In: CALVO, J.E. (Ed.) **Encyclopedia of electrochemistry**. New York: Wiley-VCH, 2007. p. 243-289.

[66] IWASITA, T.;NART, F.C. In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces. **Progress in Surface Science**, v. 55, p. 271-340, 1997.

[67] MOTHEO, A.J.;GONZALEZ, E.R.;RAKOTONDRAINIBE, A.;LEGER, J.M.;BEDEN, B.;LAMY, C. The influence of anions on the underpotential deposition of copper on a polycrystalline gold substrate. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 7, p. 1-6, 1996.

[68] NART, F.C.;VIELSTICH, W. **Normalization of porous active surfaces**. John Wiley & Sons, 2003. p. 302-315.

[69] BROWN, B.;WOLTER, S.D.;STONER, B.R.;GLASS, J.T. Alloying effects of cosputtered gold-platinum thin films on the oxygen reduction reaction in acidic electrolyte. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 155, p. B852-B859, 2008.

[70] WOODS, R. Surface composition of platinum-gold alloys. **Electrochimica Acta**, v. 16, p. 655-659, 1971.

- [71] RINCON, A.;PEREZ, M.C.;GUTIERREZ, C. Dependence of low-potential co electrooxidation on the number of pt monolayers on gold. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 3152-3156, 2010.
- [72] MROZEK, M.F.;XIE, Y.;WEAVER, M.J. Surface-enhanced raman scattering on uniform platinum-group overlayers: Preparation by redox replacement of underpotential-deposited metals on gold. **Analytical Chemistry**, v. 73, p. 5953-5960, 2001.
- [73] MAYE, M.M.;KARIUKI, N.N.;LUO, J.;HAN, L.;NJOKI, P.;WANG, L.;LIN, Y.;NASLUND, H.R.;ZHONG, C.-J. Electrocatalytic reduction of oxygen: Gold and gold-platinum nanoparticle catalysts prepared by two-phase protocol. **Gold Bulletin**, v. 37, p. 217-223, 2004.
- [74] XU, J.B.;ZHAO, T.S.;YANG, W.W.;SHEN, S.Y. Effect of surface composition of pt-au alloy cathode catalyst on the performance of direct methanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 8699-8706, 2010.
- [75] Noble metal alloy phase diagrams. Dinsdale - Inglaterra, 1979. Disponível em: <<http://www.sgte.org/>>. Acesso em: 23 set. 2011.
- [76] BREITER, M.W. Electrochemical characterization of the surface composition of heterogeneous platinum—gold alloys. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 69, p. 901-904, 1965.
- [77] BREITER, M.W. Hydrogen adsorption on heterogeneous platinum-gold alloys in sulphuric acid solution. **Transaction Faraday Society**, v. 61, , p. 749-754 1965.
- [78] PEDERSEN, M.Ø.;HELVEG, S.;RUBAN, A.;STENSGAARD, I.;LÆGSGAARD, E.;NØRSKOV, J.K.;BESENBACHER, F. How a gold substrate can increase the reactivity of a pt overlayer. **Surface Science**, v. 426, p. 395-409, 1999.

- [79] SCHEIJEN, F.;BELTRAMO, G.;HOEPPENER, S.;HOUSMANS, T.;KOPER, M. The electrooxidation of small organic molecules on platinum nanoparticles supported on gold: Influence of platinum deposition procedure. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, p. 483-495, 2008.
- [80] FERNANDES, A.C.;PAGANIN, V.A.;TICIANELLI, E.A. Degradation study of pt-based alloy catalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 648, p. 156-162, 2010.
- [81] DU, B.;TONG, Y.Y. A coverage-dependent study of pt spontaneously deposited onto au and ru surfaces: Direct experimental evidence of the ensemble effect for methanol electro-oxidation on pt. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 17775-17780, 2005.
- [82] KRISTIAN, N.;WANG, X. Ptshell-aucore/c electrocatalyst with a controlled shell thickness and improved pt utilization for fuel cell reactions. **Electrochemistry Communications**, v. 10, p. 12-15, 2008.
- [83] ZHAO, D.;XU, B.-Q. Platinum covering of gold nanoparticles for utilization enhancement of pt in electrocatalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, p. 5106-5114, 2006.
- [84] GAO, P.;CHANG, S.-C.;ZHOU, Z.;J. WEAVER, M. Electrooxidation pathways of simple alcohols at platinum in pure nonaqueous and concentrated aqueous environments as studied by real-time ftir spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 272, p. 161-178, 1989.
- [85] ALCALA, R.;MAVRIKAKIS, M.;DUMESIC, J.A. Dft studies for cleavage of c-c and c-o bonds in surface species derived from ethanol on pt(111). **Journal of Catalysis**, v. 218, p. 178-190, 2003.
- [86] BUS, E.;VAN BOKHOVEN, J.A. Hydrogen chemisorption on supported platinum, gold, and platinum-gold-alloy catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p. 2894-2902, 2007.

- [87] CHANDLER, B.D.;SCHABEL, A.B.;BLANFORD, C.F.;PIGNOLET, L.H. Preparation and characterization of supported bimetallic pt-au particle catalysts from molecular cluster and chloride salt precursors. **Journal of Catalysis**, v. 187, p. 367-384, 1999.
- [88] HÖRNSTRÖM, S.E.;JOHANSSON, L.;FLODSTRÖM, A.;NYHOLM, R.;SCHMIDT-MAY, J. Surface and bulk core level binding energy shifts in pt---au alloys. **Surface Science**, v. 160, p. 561-570, 1985.
- [89] SHEVCHIK, N.J. Local density of states and core-hole conduction-electron interactions in the x-ray photoemission spectra of pt and ni. **Physical Review Letters**, v. 33, p. 1336, 1974.
- [90] BASTL, Z.;PICK, S. Angle resolved x-ray photoelectron spectroscopy study of au deposited on pt and re surfaces. **Surface Science**, v. 566-568, p. 832-836, 2004.
- [91] YEH, J.J.;LINDAU, I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: 1 [less-than-or-equals, slant] z [less-than-or-equals, slant] 103. **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v. 32, p. 1-155, 1985.
- [92] HAMELIN, A. Cyclic voltammetry at gold single-crystal surfaces .1. Behaviour at low-index faces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 407, p. 1-11, 1996.
- [93] CAHAN, B.D.;VILLULLAS, H.M.;YEAGER, E.B. The effects of trace anions on the voltammetry of single-crystal gold surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 306, p. 213-238, 1991.
- [94] ANGERSTEINKOZLOWSKA, H.;CONWAY, B.E.;HAMELIN, A.;STOICOVICIU, L. Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of au .1. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 31, p. 1051-1061, 1986.
- [95] ANGERSTEINKOZLOWSKA, H.;CONWAY, B.E.;HAMELIN, A.;STOICOVICIU, L. Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of au .2. A chemical and structural basis of oxidation of the (111) plane. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 228, p. 429-453, 1987.

- [96] CHANG, S.C.;HAMELIN, A.;WEAVER, M.J. Reactive and inhibiting adsorbates for the catalytic electrooxidation of carbon-monoxide on gold (210) as characterized by surface infrared-spectroscopy. **Surface Science**, v. 239, p. L543-L547, 1990.
- [97] CHANG, S.C.;HAMELIN, A.;WEAVER, M.J. Dependence of the electrooxidation rates of carbon-monoxide at gold on the surface crystallographic orientation - a combined kinetic-surface infrared spectroscopic study. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, p. 5560-5567, 1991.
- [98] SMOLUCHOWSKI, R. Anisotropy of the electronic work function of metals. **Physical Review**, v. 60, p. 661-674, 1941.
- [99] WAGNER, H. **Physcal and chemical properties of stepped surfaces**. Berlin: Springer, 1979. p. 151-220.
- [100] HAYNES, W.M. Dipole moments. In: LIDE, D.R. (Ed.) **Crc handbook of chemistry and physics**. Boca Raton: CRC, 2011. p. 51-59.
- [101] FERNANDO SILVA, A.;MARTINS, A. Capacitive and voltammetric responses from stepped faces of gold. In: WIECKOWSKI, A. (Ed.) **Interfacial electrochemistry: Theory, experiments and applications**. New York: Marcel Dekker, 1999. p. 449-461.
- [102] FARIAS, M.J.S.;TANAKA, A.A.;TREMILIOSI-FILHO, G.;FELIU, J.M. On the apparent lack of preferential site occupancy and electrooxidation of co adsorbed at low coverage onto stepped platinum surfaces. **Electrochemistry Communications**, v. 13, p. 338-341, 2011.
- [103] KOPER, M.T.M.;LAI, S.C.S.;KLEIJN, S.E.F.;OZTURK, F.T.Z.;VELLINGA, V.C.V.;KONING, J.;RODRIGUEZ, P. Effects of electrolyte ph and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. **Catalysis Today**, v. 154, p. 92-104, 2010.
- [104] HAISS, W.;LACKEY, D.;SASS, J.K.;MEYER, H.;NICHOLS, R.J. A determination of copper overlayer structures on au(111) in the presence of electrolyte additives. **Chemical Physics Letters**, v. 200, p. 343-349, 1992.

- [105] HÖLZLE, M.H.;ZWING, V.;KOLB, D.M. The influence of steps on the deposition of cu onto au(111). **Electrochimica Acta**, v. 40, p. 1237-1247, 1995.
- [106] HACHIYA, T.;HONBO, H.;ITAYA, K. Detailed underpotential deposition of copper on gold(iii) in aqueous solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 315, p. 275-291, 1991.
- [107] ARAMATA, A. **Underpotential deposition on single-crystal metals**. Berlin: Springer, 2002. p. 275-291.
- [108] MÖLLER, F.;MAGNUSSEN, O.M.;BEHM, R.J. Cucl adlayer formation and cl induced surface alloying: An in situ stm study on cu underpotential deposition on au(110) electrode surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 40, p. 1259-1265, 1995.
- [109] CHEN, Q.-S.;BERNA, A.;CLIMENT, V.;SUN, S.-G.;FELIU, J.M. Specific reactivity of step sites towards co adsorption and oxidation on platinum single crystals vicinal to pt(111). **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 11407-11416, 2010.
- [110] CLIMENT, V.;GARCIA-ARAEZ, N.;FELIU, J.M. Clues for the molecular level understanding of electrocatalysis on single-crystal platinum surfaces modified by p-bolck adatoms. In: KOPER, M.T. (Ed.) **Fuel cell catalysis** New Jersey John Wiley, 2008. p. 209-244.
- [111] MASSONG, H.;WANG, H.S.;SAMJESKE, G.;BALTRUSCHAT, H. The co-catalytic effect of sn, ru and mo decorating steps of pt(111) vicinal electrode surfaces on the oxidation of co. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 701-707, 2000.
- [112] SUN, J.T.;GAO, L.;HE, X.B.;CHENG, Z.H.;DENG, Z.T.;LIN, X.;HU, H.;DU, S.X.;LIU, F.;GAO, H.J. Surface reconstruction transition of metals induced by molecular adsorption. **Physical Review B**, v. 83, p. 115419, 2011.
- [113] BATTEAS, J.D.;DUNPHY, J.C.;SOMORJAI, G.A.;SALMERON, M. Coadsorbate induced reconstruction of a stepped pt(111) surface by sulfur and co: A novel surface restructuring mechanism observed by scanning tunneling microscopy. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 534, 1996.

- [114] DUNPHY, J.C.;KNIGHT, C.;SAUTET, P.;OGLE'TREE, D.F.;SOMORJAI, G.A.;SALMERON, M.B. The influence of sulfur adsorption on the step structure of vicinal mo(100) - a leed and stm study. **Surface Science**, v. 280, p. 313-324, 1993.
- [115] PEARL, T.P.;SIBENER, S.J. **Oxygen driven reconstruction dynamics of ni(977) measured by time-lapse scanning tunneling microscopy**. AIP, 2001. p.
- [116] TAO, F.;DAG, S.;WANG, L.W.;LIU, Z.;BUTCHER, D.R.;BLUHM, H.;SALMERON, M.;SOMORJAI, G.A. Break-up of stepped platinum catalyst surfaces by high co coverage. **Science**, v. 327, p. 850-853, 2010.
- [117] 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, p. 959-962, 2002.
- [118] TOBIN, R.G.;PHELPS, R.B.;RICHARDS, P.L. An infrared-emission study of the c=o stretch vibration of bridge-bonded co on pt(111). **Surface Science**, v. 183, p. 427-437, 1987.
- [119] TADAYYONI, M.A.;WEAVER, M.J. Adsorption and electrooxidation of carbon-monoxide at the gold aqueous interface as studied by surface-enhanced raman-spectroscopy. **Langmuir**, v. 2, p. 179-183, 1986.
- [120] LAI, S.C.S.;KOPER, M.T.M. Electro-oxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum single-crystal electrodes. **Faraday Discussions**, v. 140, p. 399-416, 2008.
- [121] SOUZA, J.P.I.;RABELO, F.J.B.;DEMORAES, 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, p. 17-20, 1997.