



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós Graduação em Química - Mestrado



**A REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL EM
SUPERFÍCIES DE PtRu: A INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO NAS
INSTABILIDADES CINÉTICAS**

Marcio Fernandes da Silva

Orientador: Prof. Dr. Giuseppe Abíola Câmara da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

Campo Grande – 2011



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós Graduação em Química - Mestrado



A REAÇÃO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL EM SUPERFÍCIES DE PtRu: A INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO NAS INSTABILIDADES CINÉTICAS

Marcio Fernandes da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Mestrado – da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Giuseppe Abíola Câmara da Silva.

Co-orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

Campo Grande – 2011



Dedicatória

*Dedico este trabalho aos meus pais,
João & Meire,
Que sempre fizeram de tudo para
Minha felicidade e para o meu
Futuro e de toda minha família.
E também à minha namorada
E companheira, Maria Lucia da Silva,
Pela força na elaboração desse trabalho.*

*“Os erros não se tornam verdadeiros
Por se difundir e multiplicar facilmente.
Da mesma forma, a verdade não se
Torna erro pelo fato de ninguém a ver.”
(Mahatma Ghandi).*



Agradecimentos:

A Deus por estar sempre presente, em todos os dias de minha vida e por me dar forças para superar os obstáculos, encontrados nessa caminhada.

A minha mãe, Meire, que mesmo a distância, fez-se presente sempre em minha vida, me apoiando em todas as decisões e momentos da minha vida.

Ao meu pai, pela presença e pelo exemplo de integridade, humildade e perseverança.

As minhas irmãs, Marcieli, Camila e Mariane, pelo grande apoio nos momentos de fraqueza e dificuldade.

A minha namorada pela colaboração e algumas sugestões e por estar sempre ao meu lado.

A meus amigos e colegas, não só os amigos de universidade como amigos de infância e também antigos colegas de escola.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Giuseppe Abíola Câmara da Silva, por ter depositado sua confiança e ter me dado todo apoio e orientação para o bom andamento deste trabalho.



Ao meu co-orientador Prof. Dr. Hamilton Varela, pela grande participação nesse trabalho, apoio e disponibilidade para viabilização de alguns experimentos e a orientação em diversas etapas do trabalho.

A um grande amigo, Lucas pela hospedagem nas viagens necessárias para realização de experimentos em IQSC.

A dois colegas do IQSC, Bruno e Emerson pela colaboração para realização de experimentos em seu departamento.

A dois colegas de grupo, Luiz Carlos e Gisele, que deram grande apoio pessoal e na realização de experimentos no decorrer desses dois anos.



RESUMO

O trabalho em questão investiga os fenômenos oscilatórios observados na reação de eletro-oxidação de etanol em eletrodepósitos de platina-rutênio em diferentes composições atômicas. O uso de tais eletrodepósitos se justifica pela necessidade de se alterar os recobrimento superficiais de CO e oxigênio na superfície e investigar como estas variações influenciam nas oscilações, uma vez que CO é um intermediário importante durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas e pode desempenhar papel fundamental no surgimento de oscilações eletroquímicas. Esse trabalho também investiga como a variação da composição dos eletrodepósitos influencia os parâmetros oscilatórios, como amplitude, frequência e etc., além de determinar as regiões de instabilidades cinéticas.

Para o acompanhamento da população de CO superficial durante os experimentos eletroquímicos os modos vibracionais de CO foram monitorados através da técnica de FTIR-SEIRAS (*Surface Enhancement Infrared Absorption Spectroscopy*). Para tanto os eletrodepósitos de PtRu foram preparados em prisma de Si com deposição prévia de Au.

Os resultados obtidos para platina-rutênio indicam uma cinética oscilatória rica e evidenciam o papel dos átomos de Ru na natureza da oscilação. Os experimentos espectroeletroquímicos deixam claro que a população de CO está diretamente vinculada aos ciclos de inibição-ativação observados durante os experimentos eletroquímicos. Os mesmos experimentos realizados em depósito de platina pura mostram um comportamento similar ao observado para platina-rutênio, evidenciando uma diminuição do recobrimento



superficial de CO com o número de ciclos oscilatórios. Percebe-se ainda uma diferença importante, pois o recobrimento inicial por CO é maior em eletrodepósitos de platina pura que aqueles observados para eletrodepósitos de platina-rutênio.

Através dos experimentos espectroeletroquímicos também foi possível comparar pela primeira vez o papel desempenhado pelo acetato durante os primeiros estágios da oxidação do etanol em ambas as superfícies. A adsorção de acetato é dominante em Pt, ao mesmo tempo parece ser um pouco inibida em depósitos PtRu.

Palavras-chave: Etanol, Platina-Rutênio, instabilidades cinéticas.



ABSTRACT

The present work investigates oscillatory phenomena observed during ethanol electrooxidation on electrodeposits of platinum-ruthenium prepared in different atomic compositions. The use of PtRu electrodeposits is justified by the need to change the relative superficial coverage of CO and oxygen in the surface. Moreover, it is important to investigate how these changes influence the oscillations, since CO is an important intermediate species during the electrooxidation of organic molecules and can play a key role in the appearing of electrochemical oscillations. This work also investigates how the changes in the composition of the deposits influence oscillatory parameters, as amplitude, frequency and etc., apart from determining the regions of kinetics instability.

For purposes of following the CO coverage during the electrochemical experiments the CO-vibration modes were monitored by FTIR-SEIRAS (*Surface Enhancement Infrared Absorption Spectroscopy*). In order to accomplish this, the PtRu electrodeposits were prepared in a Si-prismatic window previously recovered by a gold thin film.

Results show a complex oscillatory kinetic and attest that Ru plays a determining role for the establishment of oscillations. Spectroelectrochemical experiments made clear that the population of CO is directly associated with the cycles of activation-inhibition observed during the electrochemical experiments. The same experiments performed in a pure platinum deposit show a behavior which is similar to those observed for binary deposits. Namely, there is a decay of the CO-surface coverage with the number of oscillatory cycles. However, a



major difference is perceived: the initial CO coverage is higher for Pt if compared with PtRu deposits.

Through the spectroelectrochemical experiments was also possible to compare for the first time the role played by acetate during the early stages of ethanol oxidation on both surfaces. The adsorption of acetate is dominant on Pt whilst seems to be somewhat inhibited on PtRu deposits.

Keywords: Ethanol, Platinum-Ruthenium, Kinetic Instabilities.



SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1. Células a Combustível.....	01
1.2. Catálise Heterogênea	02
1.3. A Reação de Eletro-oxidação de Etanol.....	07
1.4. Instabilidades Cinéticas.....	09
1.4.1. Contextualização Histórica.....	09
1.4.2. Biestabilidade.....	10
1.4.3. Auto-Catálise.....	11
1.4.4. Resistência Diferencial Negativa (NDR).....	11
1.4.4.1. Osciladores N-NDR.....	12
1.4.4.2. Osciladores S-NDR.....	14
2. OBJETIVOS.....	17
3. EXPERIMENTAL.....	18
3.1. Materiais e Limpeza.....	18
3.2. Reagentes e Soluções.....	18
3.3. Os Eletrodepósitos.....	19
3.4. Experimentos Eletroquímicos.....	19
3.5. Experimentos de Espectroscopia de Absorção de infravermelho em Superfície Realçada (SEIRAS).....	21
3.6. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS).....	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
4.1. Oxidação Eletroquímica de Etanol em Superfície de Platina.....	25
4.2. Instabilidades Cinéticas no Sistema Etanol-Platina.....	26
4.3. Eletrodepósitos de Platina-Rutênio: A Influência do Tempo de Eletrodeposição.....	33
4.4. A Influência da Composição Atômica nos Eletrodepósitos de PtRu.....	36
4.5. Experimentos Espectroeletróquímicos de ATR-SEIRAS.....	38
4.6. Séries Temporais Galvanostáticas acompanhadas por ATR-SEIRAS.....	41
4.7. Dinâmica de Curta Escala de Tempo.....	48
4.8. Íon Acetato	53
5. CONCLUSÕES.....	58
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60



LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Representação esquemática de uma superfície catalítica contendo defeitos superficiais.	04
Figura 02	Representação das etapas da reação de eletro oxidação de CO sob uma superfície catalítica. Adaptada da referência [1].	05
Figura 03	Ilustração das vias reacionais na eletro-oxidação de etanol.	08
Figura 04	Representação esquemática do conceito de biestabilidade (a) representação de uma reação com a presença dos intermediários X e Y, cujas concentrações são interdependentes. (b) situação em que um terceiro intermediário reage com X e Y. Figura adaptada da referência [6].	10
Figura 05	Ilustração de um sistema do tipo ativador/inibidor exemplificando um ciclo de realimentação negativa e positiva. Figura baseada na referência [23]	11
Figura 06	Curva característica de corrente/potencial para um oscilador do tipo N-NDR. Adaptada da referência [23]	13
Figura 07	Curva característica de corrente/potencial para um oscilador do tipo HN-NDR. Adaptada da referência [23].	14
Figura 08	Curva característica de corrente/potencial para um oscilador do tipo S-NDR. Adaptada da referência [23].	15
Figura 09	Representação da célula eletroquímica: ER – eletrodo de referência; ET – eletrodo de trabalho; EA – eletrodo auxiliar.	20
Figura 10	Ilustração da célula espectroeletroquímica utilizada para experimentos de ATR-SEIRAS.	22
Figura 11	Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (linha negra) e após a adição de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (linha vermelha). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.	25
Figura 12	(a) Série temporal obtida com densidade de corrente de $200 \mu\text{A cm}^{-2}$ em eletrodeposição de platina na presença de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (b) Amplitude e (c) Período das oscilações, respectivamente. A sequência (d) – (f) refere-se à reprodução da primeira série.	27
Figura 13	(a) Série temporal obtida com densidade de corrente de $333 \mu\text{A cm}^{-2}$ em eletrodeposição de platina na presença de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (b) Amplitude e (c) Período das oscilações, respectivamente. A sequência (d) – (f) refere-se à reprodução da primeira série.	28
Figura 14	Séries temporais para diferentes concentrações de etanol e densidades de corrente. a) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $167 \mu\text{A cm}^{-2}$; b) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $233 \mu\text{A cm}^{-2}$; (c) $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $400 \mu\text{A cm}^{-2}$; (d) $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $400 \mu\text{A cm}^{-2}$.	29
Figura 15	Experimentos com condicionamento prévio através de voltametria cíclica. (a) e (b) Densidade de corrente de $167 \mu\text{A cm}^{-2}$ e concentração de etanol de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e (c) e (d) Densidade de corrente de 233 mA e concentração de etanol de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.	31
Figura 16	Séries temporais para etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e prévia aplicação de uma densidade de corrente catódica de $-5 \mu\text{A cm}^{-2}$. Em (a) e (b) resultados para densidade de corrente de $183 \mu\text{A cm}^{-2}$ e (c) e (d) resultados para densidade de corrente de $200 \mu\text{A cm}^{-2}$.	32
Figura 17	Micrografias de eletrodeposições de PtRu com composição atômica 60:40. Os tempos de eletrodeposição foram de (A) 10 s; (B) 60 s; (C) 120 s; (D) 300 s. Energia do feixe de 30 keV. Aumento de 50.000 vezes.	34
Figura 18	Perfil voltamétrico para eletrodeposições de PtRu em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nas composições atômicas de (A) 95:05; (B) 65:35; (C) 60:40; (D) 52:48. Velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .	36
Figura 19	Séries temporais para eletrodeposição de PtRu (60:40). (a), (b) e (c) na presença de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e densidade de corrente de $97 \mu\text{A cm}^{-2}$.	37



Figura 20	Voltametrias cíclicas de platina em ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ nas seguintes concentrações de etanol: (a) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$; (b) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; (c) 1 mol L^{-1} ; (d) 2 mol L^{-1} . Os pontos em vermelho referem-se à escala mostrada à direita e representam a absorvância integrada de CO em função do potencial do eletrodo.	39
Figura 21	Voltametrias cíclicas de PtRu (60:40) em ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ nas seguintes concentrações de etanol: (a) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$; (b) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; (c) 1 mol L^{-1} ; (d) 2 mol L^{-1} . Os pontos em vermelho referem-se à escala mostrada à direita e representam a absorvância integrada de CO em função do potencial do eletrodo.	41
Figura 22	Séries temporais para eletrodeposição de platina em etanol $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ com as respectivas absorvâncias de CO integradas, sendo a figura (a) uma série a $375 \mu\text{A cm}^{-2}$ e a figura (b) a $94 \mu\text{A cm}^{-2}$.	42
Figura 23	Séries temporais para eletrodeposição de platina em etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com as respectivas absorvâncias de CO integradas, sendo a figura (a) a série de densidade de corrente de $843 \mu\text{A cm}^{-2}$ e figura (b) densidade de corrente de $94 \mu\text{A cm}^{-2}$.	43
Figura 24	Séries temporais para eletrodeposição de platina em etanol $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ com as respectivas absorvâncias de CO integradas, sendo a figura (a) a série de densidade de corrente de $1124 \mu\text{A cm}^{-2}$ e figura (b) densidade de corrente de $94 \mu\text{A cm}^{-2}$.	44
Figura 25	Séries temporais obtidas para as seguintes condições: (a) Concentração de etanol de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e densidade de corrente de $317 \mu\text{A cm}^{-2}$; (b) etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e densidade de corrente de $529 \mu\text{A cm}^{-2}$; (c) etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e densidade de corrente de $634 \mu\text{A cm}^{-2}$; (d) etanol $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e densidade de corrente de $846 \mu\text{A cm}^{-2}$.	45
Figura 26	Séries temporais para eletrodeposição de PtRu (60:40) em etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com as respectivas absorvâncias de CO integradas, sendo a figura (a) a série de densidade de corrente de $196 \mu\text{A cm}^{-2}$ e figura (b) densidade de corrente de $118 \mu\text{A cm}^{-2}$.	46
Figura 27	Séries temporais para eletrodeposição de PtRu (60:40) em etanol $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ com as respectivas absorvâncias de CO integradas, sendo a figura (a) a série de densidade de corrente de $294 \mu\text{A cm}^{-2}$ e figura (b) densidade de corrente de $235 \mu\text{A cm}^{-2}$.	47
Figura 28	Ilustração do processo de envenenamento gradual de uma superfície inicialmente recoberta por CO. À medida que o processo de recobrimento aumenta, o potencial do eletrodo sobe até atingir um valor crítico, onde acontece o surto de oxidação, que libera a superfície e leva o potencial aos valores iniciais.	48
Figura 29	(a) série temporal para filme de PtRu em etanol 2 mol L^{-1} , (b) Absorvância de CO no decorrer da série temporal, (c) intervalo da série temporal de 2 a 12 segundos (d) intervalo da série de 258 a 296 segundos (e) variação do número de onda no intervalo de tempo mostrado na figura (c) e (f) variação do número de onda para o intervalo de tempo mostrado na figura (d).	50
Figura 30	(a) Série de espectros para o experimento de densidade de corrente de $294 \mu\text{A cm}^{-2}$ mostrado na figura anterior (figura 26 (c) e (e)) e (b) a representação desses espectros no formato de mapa 3D.	51
Figura 31	(a) série temporal para filme de platina em etanol 2 mol L^{-1} e densidade de corrente de $94 \mu\text{A cm}^{-2}$, (b) intervalo da série temporal de 25 a 75 segundos (c) variação do número de onda no intervalo de tempo mostrado na figura (b)	52
Figura 32	Espectros de ATR-SEIRAS obtidos para alguns potenciais, indicados na figura, em etanol $2,0 \text{ mol L}^{-1} + 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para eletrodeposições de Pt. Os espectros de referência foram coletados a $1,40 \text{ V}$ para Pt e $0,8 \text{ V}$ para PtRu, $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.	53



- Figura 33 Voltamogramas ciclicos obtidos nas mesmas condições descritas na figura 1 para (a) e (d) eletrodeposição de Pt e PtRu, respectivamente. O lado esquerdo da figura: absorvância integrada para (b) Ac^- (círculos azuis) e (c) CO (círculos vermelhos) como função do potencial para depósito de Pt. Os correspondents sinais para PtRu são mostrados no lado direito, sequência E-F. 55

LISTA DE TABELAS

- Tabela 01 Principais tipos de células a combustível, com suas respectivas reações anódicas e catódicas, o íon condutor e a temperatura de funcionamento, tabela baseada em dado das referências [15] e [18]. 02



LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

θ – Recobrimento superficial.

$d\theta/dt$ – Variação do recobrimento superficial com o tempo.

AFC – Alkaline fuel cell

PEMFC – Proton Exchange membrane fuel cell.

DMFC – Direct methanol fuel cell.

PAFC – Phosphoric acid fuel cell.

MCFC – Molten carbonate fuel cell.

SOFC – Solid oxid fuel cell.

J – Joule.

BET – Isoterma de Brunauer, Emmett e Teller.

CO – Monóxido de carbono.

CO_{ad} - Monóxido de carbono adsorvido.

CO₂ – Dióxido de carbono.

I – Intermediário de reação.

NDR - Negative diferencial resistance.

H-NDR – Hidden negative diferencial resistance.

N-NDR – Resistência diferencial negativa em forma de “N”.

S-NDR - Resistência diferencial negativa em forma de “S”.

Pt – Platina.

Ru – Rutênio.

H₂O – Água.

°C - Graus Celsius.

e⁻ - Elétron.



C_2H_5OH ou CH_3CH_2OH – Etanol.

g – grama.

CH_3COOH - Ácido acético.

CH_3CHO – Acetaldeído.

V – Volt.

mV – Milivolt.

ATR – Attenuated Total Reflectance.

SEIRAS – Surface Enhancement Infrared Absorption Spectroscopy.

A - Ampére.

μA – Microampére.

$KMnO_4$ - Permanganato de potássio.

KOH - Hidróxido de potássio.

H_2O_2 - Peróxido de hidrogênio.

H_2SO_4 – Ácido sulfúrico.

H_2PtCl_6 - Ácido hexacloroplatínico.

$RuCl_3$ - Cloreto de rutênio.

Au – Ouro.

$V s^{-1}$ - Volts por segundo.

vs. – Versus.

ERH - Eletrodo Reversível de Hidrogênio.

N_2 – Nitrogênio.

SiLi – Silício e Lítio.

I - Corrente.

E - Potencial

cm^2 - Centímetro quadrado.

t – Tempo.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

EDS – X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy.

eV – Elétron-Volt.

FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy.



1. INTRODUÇÃO

1.3. Células a Combustível

Há mais de 160 anos houve os primeiros avanços na área de células a combustível, tecnologia que envolve a contínua conversão de energia química em energia elétrica [1-5]. Entretanto, ainda hoje essa tecnologia apresenta uma série de limitações que envolvem principalmente questões relacionadas à viabilidade destes dispositivos em escala industrial e aos materiais usados para sua confecção [1-5].

Os principais tipos de células a combustível são a célula a combustível alcalina (AFC do inglês *Alkaline Fuel Cell*), célula a combustível de membrana de troca polimérica (PEMFC do inglês *Próton Exchange Membrane Fuel Cell*), célula a combustível a ácido fosfórico (PAFC do inglês *Phosphoric-Acid Fuel Cell*) e do tipo PEMFC muito estudada a célula a combustível de metanol direta (DMFC do inglês *Direct Methanol Fuel Cell*), podendo essas operar a temperaturas que variam da temperatura ambiente até cerca de 200 °C para a de ácido fosfórico[1-5]. Há ainda a célula a combustível de carbonato fundido (MCFC do inglês *Molten-Carbonate Fuel Cell*) e a célula a combustível de óxido sólido (SOFC do inglês *Solid-Oxide Fuel Cell*), que operam a altas temperaturas (tipicamente entre 500 a 1000 °C). Na tabela 1 são mostrados dados dessas células a combustível, tais como reação anódica, reação catódica, íon condutor e temperatura de operação [1-5].



Tabela 1 – Principais tipos de células a combustível, com suas respectivas reações anódicas e catódicas, o íon condutor e a temperatura de funcionamento, tabela baseada em dado das referências [15] e [18].

Tipos	Reação anódica	Reação catódica	Íon condutor no eletrólito	Temperatura de operação/°C
AFC	$\text{H}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	OH^-	50-90
PEMFC	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	H^+	50-90
DMFC	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	H^+	50-250
PAFC	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	H^+	180-200
MCFC	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$	CO_3^{2-}	650
SOFC	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$	O^{2-}	750-1050

Sendo o fato de essa energia ser considerada uma energia segura, barata e a não emissão de gases poluentes causadores do efeito estufa, os principais responsáveis pela pesquisa de novos materiais catalisadores e combustíveis que possam ser utilizados em células combustíveis [1].

Essa tecnologia ainda enfrenta algumas dificuldades para sua implementação em larga escala, limitações estas que levam uma grande quantidade de pesquisadores a investigar a eletro-oxidação de diversas moléculas orgânicas como tecnologias substitutas às existentes atualmente [1-5]. Neste âmbito, o estudo da cinética oscilatória do eletro-oxidação de etanol é uma das frentes de pesquisa que tentam desvendar os mecanismos reacionais e converter esta molécula numa fonte de energia comercialmente viável.

1.2. Catálise Heterogênea

O estudo da catálise heterogênea envolve a presença de um catalisador, que se encontra em uma fase diferente da qual se encontra o substrato [6-8].



Para o presente caso investigaremos especificamente os fenômenos que ocorrem na interface entre esta superfície catalisadora e a solução. Esse processo é controlado pela natureza da interação entre a superfície catalisadora e a solução. Outro fator que afeta a velocidade e a seletividade das reações é a composição da superfície do catalisador [6-8].

No âmbito da eletrocatalise, um tema bastante pesquisado é a interação entre os eletrocatalisadores e moléculas orgânicas simples (são assim designadas as espécies que contêm entre 1 e 3 átomos de carbono em sua estrutura central). Por conta de sua capacidade de trocar elétrons com a superfície estas espécies são chamadas de eletroativas, sendo os estudos normalmente realizados em torno da transferência eletrônica que ocorre entre elas e a superfície do eletrocatalisador. Do ponto de vista eletroquímico, pode ocorrer a transferência eletrônica da molécula para a superfície do eletrodo (oxidação), ou da superfície para a molécula (redução) [6-8].

O crescimento das superfícies dos catalisadores é um fator que pode ter grande influência sobre aspectos reacionais, como as vias de reação, suas respectivas velocidades e rendimentos reacionais. Essas superfícies podem variar desde cristais perfeitos até superfícies menos ordenadas, que contam com diversos defeitos superficiais. As características superficiais conferem aos eletrocatalisadores características particulares que influenciam os aspectos reacionais destes sistemas [6-8].

Uma ilustração de como pode se apresentar a estrutura de uma superfície que contém defeitos é apresentada na figura 1, na qual também pode ser vista a presença de degraus e terraços. Esse tipo de defeitos podem



tanto auxiliar como inibir reações, ilustrando a complexidade deste tipo de interação entre catalisador e reagentes [6-8].

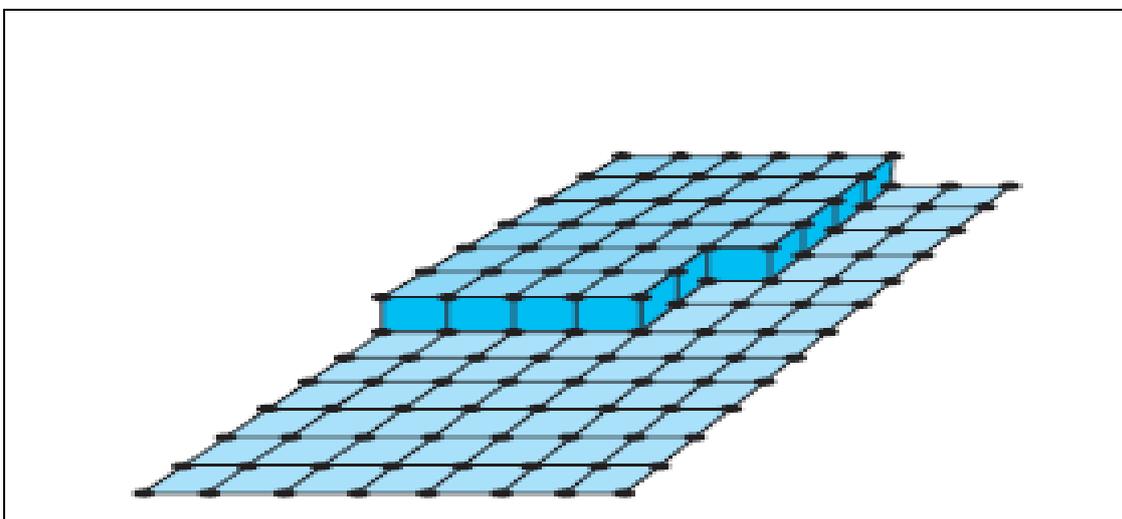


Figura 1 - Representação esquemática de uma superfície catalítica contendo defeitos superficiais.

Outros fatores que exercem grande influência sobre os aspectos reacionais são as etapas de adsorção e dessorção de um adsorvato (molécula que se encontra adsorvida sobre uma superfície catalisadora) [6-8].

A figura 2 mostra como uma reação heterogênea pode ser um processo cíclico, envolvendo as etapas de adsorção, reação e dessorção. Neste exemplo é ilustrada a reação de oxidação de monóxido de carbono na presença de oxigênio sobre uma superfície catalítica com a posterior dessorção de dióxido de carbono. Ainda nessa figura é mostrada uma descrição qualitativa de como seria um gráfico de energia potencial para as diversas etapas envolvidas no processo de catálise, ilustrando também as barreiras energéticas para cada etapa do processo [6-8].

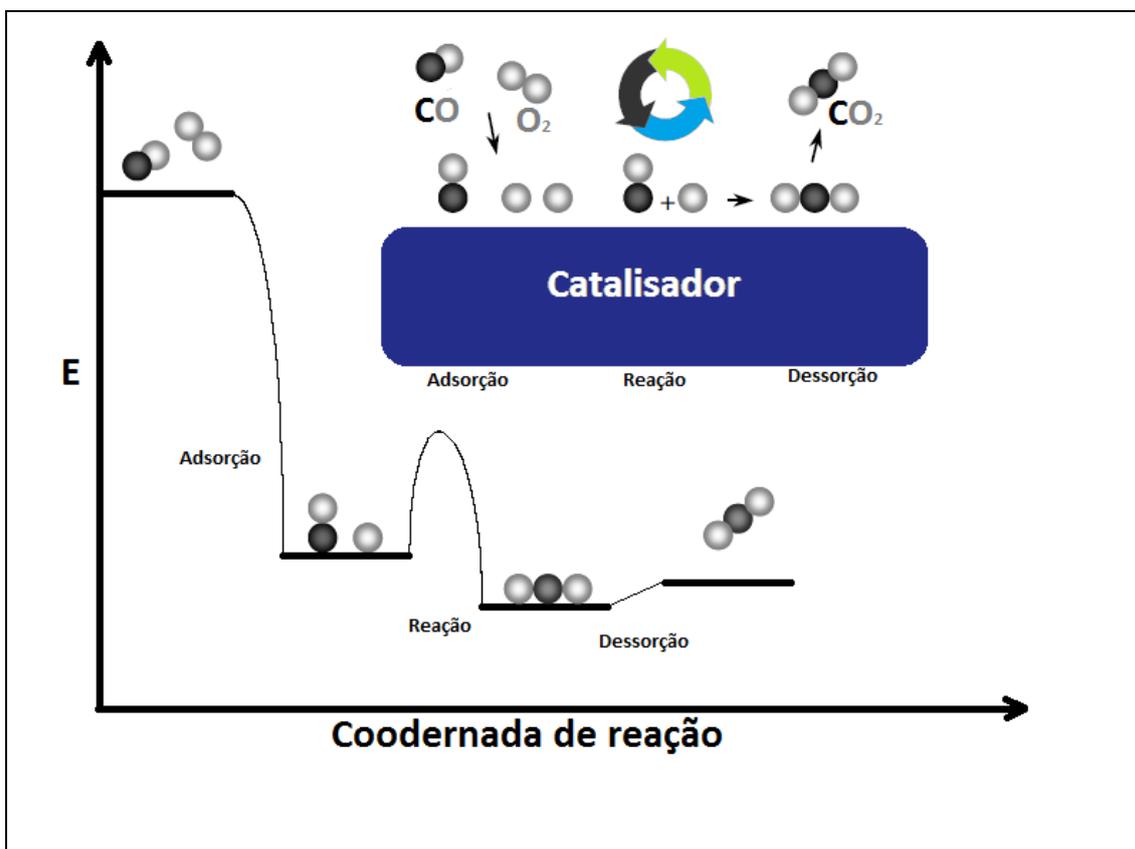


Figura 2 - Representação das etapas da reação de eletro oxidação de CO sob uma superfície catalítica. Adaptada da referência [1].

A adsorção é uma das principais etapas de um processo catalítico. A cobertura superficial de um dado catalisador pode ser expressa como a fração de recobrimento superficial, θ :

$$\theta = \text{n}^\circ \text{ de sítios superficiais ocupados} / \text{n}^\circ \text{ total de sítios superficiais}$$

Em vários sistemas, é mais conveniente lidar com a mudança no recobrimento superficial durante a ocorrência de uma reação heterogênea. Assim, é necessário conhecer a taxa de mudança do recobrimento superficial, $d\theta/dt$, havendo a necessidade de técnicas especiais (geralmente baseadas em medidas da pressão exercida sobre a camada adsorvida) para a mensuração deste parâmetro [6-12].



As moléculas em geral podem se adsorver sobre uma superfície de duas maneiras, uma delas é a fisissorção (forma derivada do termo em inglês, physical adsorption, physisorption), nesse caso existe uma interação do tipo van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente, essas interações são normalmente mais fracas, porém de grande alcance, sendo interações do tipo eletrostáticas. A energia de interação de uma partícula fisissorvida é da ordem de poucos kJ mol^{-1} (em torno de 20 kJ mol^{-1}) [6-12].

Também existe a quimissorção (do termo em inglês, chemical adsorption = chemisorption). Esta interação é mais forte que a fisissorção, pois se dá por meio da formação de uma ligação química. A entalpia de quimissorção é muito maior que a fisissorção, sendo em torno de 200 kJ mol^{-1} [6-12].

Diversos estudos foram realizados utilizando modelos que levam em consideração a reação entre gases e superfícies catalíticas. Nesses estudos levaram-se em consideração isotermas de adsorção, em que é aferida a variação da pressão com θ a uma dada temperatura [6-12].

A principal dessas isotermas é a de Langmuir, sendo a mais famosa exatamente por ser a mais simples de todas. O modelo da isoterma de Langmuir leva em conta as seguintes suposições:

1. A adsorção só ocorre numa monocamada;
2. Todos os sítios são equivalentes e a superfície é uniforme;
3. A capacidade de uma espécie se adsorver em um sítio é independente da ocupação de um sítio vizinho.



Através dessas suposições foram construídas isotermas que descrevem uma grande variedade de sistemas reais, dentro de certo limite de pressões [6-12].

Além das isotermas de Langmuir outras podem ser destacadas como, por exemplo, as isotermas BET (o nome se deve às iniciais de seus idealizadores, Brunauer, Emmett e Teller), Temkin e Freundlich, que levam em consideração, por exemplo, a adsorção de mais de uma monocamada, a não equivalência de sítios e a dependência da entalpia de adsorção com o grau de ocupação dos sítios vizinhos. Essas isotermas permitiram um grande avanço na explicação dos processos superficiais [6-12].

1.2. A Reação de Eletro-oxidação de Etanol

A reação de eletro-oxidação de etanol pode envolver diversas vias reacionais, levando à formação de acetaldeído, ácido acético, monóxido de carbono adsorvido (CO_{ad}) e CO_2 [13-17]. Essas vias são ilustradas na figura 3, Sendo CO_{ad} o principal responsável pela presença de uma cinética oscilatória na eletro-oxidação de etanol [18,19].

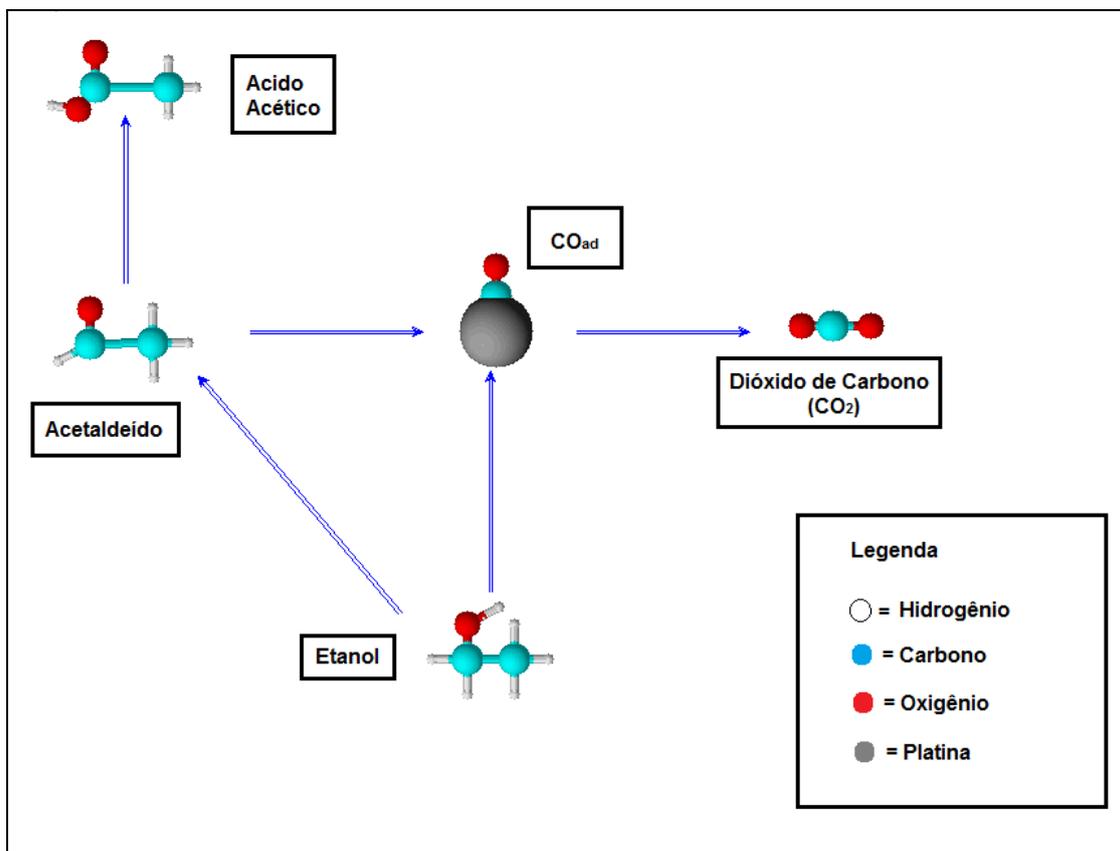


Figura 3 – Ilustração das vias reacionais na eletro-oxidação de etanol.

A presença de diversos produtos de oxidação é um dos principais fatores que levam à redução do desempenho de células combustíveis movidas a etanol [13-17]. Neste âmbito, o estudo cinético da reação eletroquímica de etanol sobre platina e misturas de platina e outros metais pode ser um caminho para a melhora do rendimento energético destes sistemas. Além deste caráter prático, o estudo fundamental proposto aqui poderá ajudar a elucidar a cinética de oxidação deste álcool, que até o presente momento permanece parcialmente desconhecida.



1.4. Instabilidades Cinéticas

1.4.1. Contextualização Histórica

No século XIX foi dado um grande passo para se entender o surgimento de estruturas complexas a partir de sistemas determinísticos simples. Essas pesquisas iniciais foram realizadas em sistemas eletroquímicos, inicialmente por Fechner em 1828 e posteriormente por Bray, quando do estudo da decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de iodato (em 1921) [20,21]. Depois desses primeiros passos surgiram duas pesquisas independentes que deram grande impulso à área, cujos responsáveis foram Boris Belousov e Analol Zhabotinsky [20,21]. Esses dois pesquisadores investigaram uma série de reações que envolviam principalmente Ce(IV) e Ce(III), brometo e bromato e ácido málico e malônico, e observaram que as concentrações desses reagentes oscilavam durante o decorrer da reação [20,21].

Essas observações permitiram uma maior clareza na descrição dos fenômenos de auto-organização encontrados em diversas áreas como, mecânica clássica, química, biologia, ciências ambientais e de materiais. Posteriormente, a área evoluiu a partir de estudos de fenômenos não lineares em sistemas eletroquímicos, sendo tema de investigação de diversos pesquisadores importantes e possibilitando grande fundamentação teórica do assunto [18,19]. Esses conhecimentos permitiram o conhecimento de diversos parâmetros que levam ao controle e à predição de regiões onde ocorram instabilidades cinéticas em sistemas eletroquímicos [18,19].



1.4.2. Biestabilidade

Um dos principais responsáveis pelo comportamento oscilatório em um sistema eletroquímico é a biestabilidade [6]. A biestabilidade é uma propriedade que pode ser definida como a coexistência de dois estados estáveis num sistema biestável [6]. A biestabilidade pode ser ilustrada pelo conjunto apresentado na figura 4. Na figura 4 (a) imaginemos um reator onde continuamente é adicionado um dos intermediários (X e Y) podendo as suas concentrações ser aferidas a qualquer momento. No início temos uma grande quantidade de Y, mas a contínua adição de X leva a um surto repentino de X no sistema. O raciocínio análogo é igualmente válido para X.

Já na figura 4 (b) imaginemos agora que existe a adição de um intermediário I que reage com X e Y. Neste caso, teremos o mesmo comportamento da figura 4 (a). Essa passagem de um dado lugar da curva a outro é o que confere a coexistência do sistema em dois estados permanentes, ou seja, a biestabilidade [6].

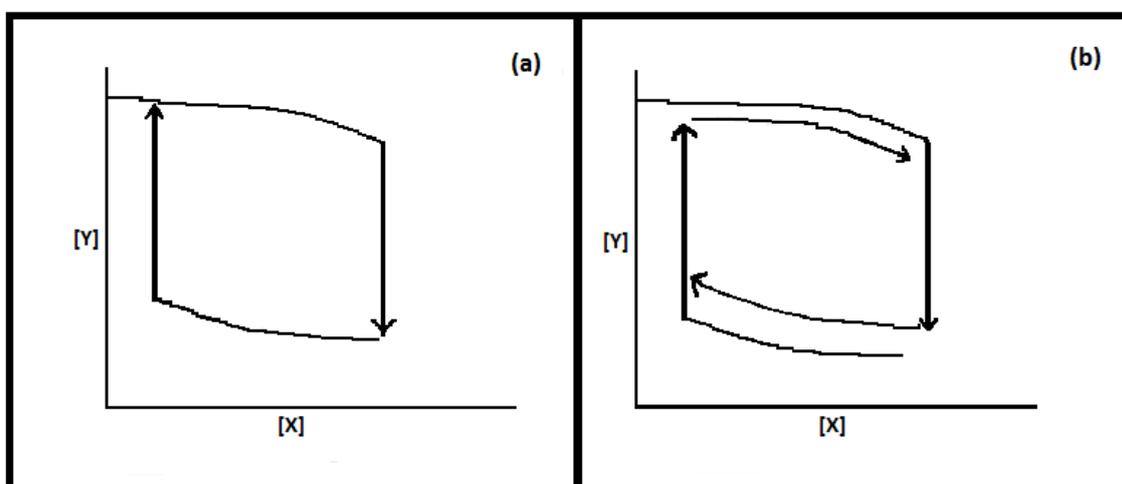


Figura 4 – Representação esquemática do conceito de biestabilidade (a) representação de uma reação com a presença dos intermediários X e Y, cujas concentrações são interdependentes. (b) situação em que um terceiro intermediário reage com X e Y. Figura adaptada da referência [6].



1.4.3. Auto-Catálise

A presença de uma etapa auto-catalítica é outro fator responsável pelo comportamento oscilatório em sistemas eletroquímicos [18,19,22,23].

Esse fator pode ser representado em termos de um sistema que consiste em um ativador e um inibidor, conforme ilustrado na figura 5. A espécie "A" (ativador) ativa a produção da espécie "I" (inibidor) que, por sua vez, diminui ou inibe a produção de A [18,19]. Esse sistema se torna um processo cíclico de duas vias, sendo uma delas um ciclo de realimentação positiva e a outra ciclo de realimentação negativa [18,19].

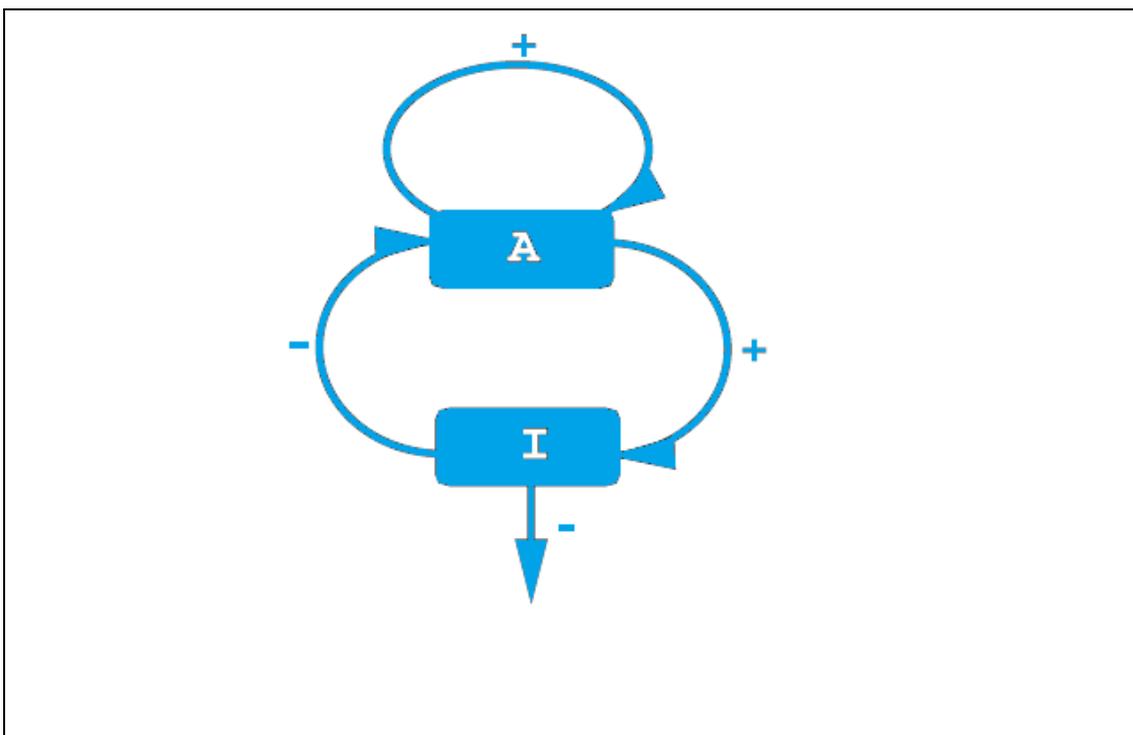


Figura 5 - Ilustração de um sistema do tipo ativador/inibidor exemplificando um ciclo de realimentação negativa e positiva. Figura baseada na referência [23].

1.4.4. Resistência Diferencial Negativa (NDR)



Outro grande responsável pela presença de instabilidades cinéticas em sistemas eletroquímicos é a presença de uma resistência diferencial negativa, ou NDR (do inglês Negative Differential Resistance), na curva característica de Corrente/Potencial (i/E). A presença dessa região está ligada a processos da interface eletrodo/solução como, transporte de massa limitado, à presença de etapas auto-catalíticas e a adsorção de espécies sobre a superfície catalítica levando à inibição do processo de transferência eletrônica [18,19,22,23].

1.4.4.1. Osciladores N-NDR

Os osciladores N-NDR são de grande ocorrência em sistemas eletroquímicos e estão associados com uma forma “N” na curva característica de corrente/potencial. Nesses osciladores existe um processo lento adicional que introduz ao sistema um ciclo de realimentação negativa, podendo haver uma faixa de parâmetros onde ocorram instabilidades cinéticas no sistema [18,19,22-51]. De acordo com as características do sistema, esse pode ser dividido em dois subsistemas, N-NDR e HN-NDR. A principal diferença entre esses osciladores é que os do tipo N-NDR, oscilam somente sobre a aplicação de corrente externa fixa e os do tipo HN-NDR oscilam tanto sob condições de corrente fixa quanto sob potencial fixo [18,19,22-51].

Nos sistemas eletroquímicos do tipo N-NDR, a interpretação dos processos da cinética de interface eletrodo/solução está relacionada a um transporte de massa limitado [18,19,23]. Um exemplo desse tipo de osciladores é a redução de persulfato ($S_2O_8^{2-}$) em eletrodo rotatório de Prata, outro exemplo é a redução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em eletrodo de prata e



platina e também a eletrodissolução de metais em meio ácido [18,19,23]. A figura 6 mostra um gráfico típico de corrente/potencial para um sistema do tipo N-NDR, sendo a parte de linha cheia as bordas das regiões em que ocorre o comportamento biestável, onde se pode ver claramente a forma na curva, com o característico formato “N” para esse tipo de oscilador.

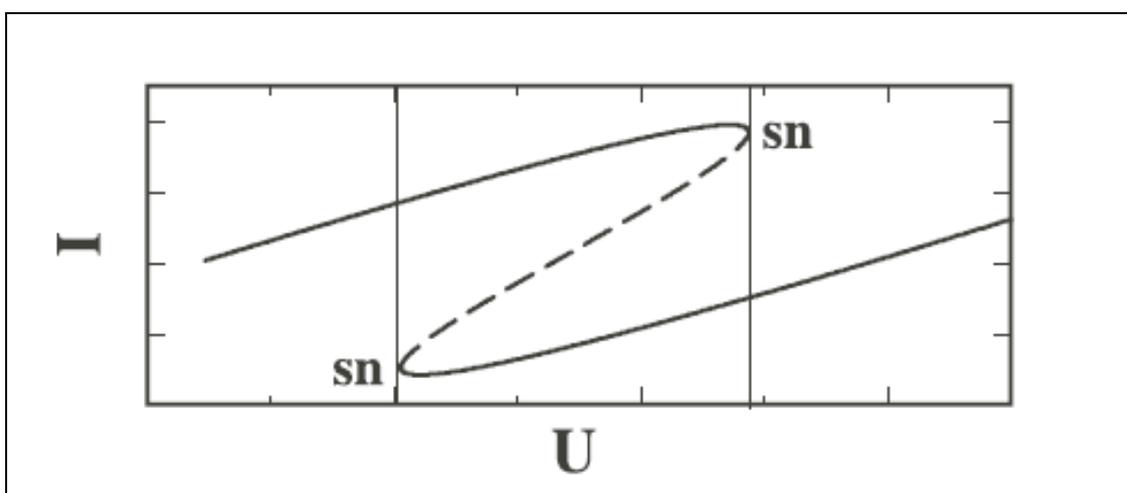


Figura 6 - Curva característica de corrente/potencial para um oscilador do tipo N-NDR. Adaptada da referência [23].

Já os sistemas do tipo HN-NDR estão ligados a uma dependência adicional ao potencial do processo. Esses sistemas podem parecer muito diferentes, mas diferem dos osciladores N-NDR somente por essa dependência adicional com o potencial e esse é apenas um passo para que um sistema seja HN-NDR e não N-NDR [18,19,23].

O termo HN-NDR vem do termo em inglês Hidden (em português oculto), o que significa dizer que a forma em “N” da curva de polarização encontra-se escondida [13,14,23]. O mecanismo pelo qual um sistema N-NDR encontra-se oculto é a adsorção de uma espécie que inibe o processo de transferência principal sobre a superfície catalítica e essas espécies podem ser



desde um ânion do próprio eletrólito suporte ou até mesmo um intermediário da reação eletroquímica principal [18,19,23]. No caso de intermediários, podemos citar exemplos das reações de eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas [18,19,23]. Na figura 7 vemos um exemplo do gráfico de corrente/potencial para um sistema do tipo HN-NDR, onde podemos visualizar a forma “N” oculta. A região de resistência diferencial negativa (onde ocorrem os processos de biestabilidade) está marcada por um ponto.

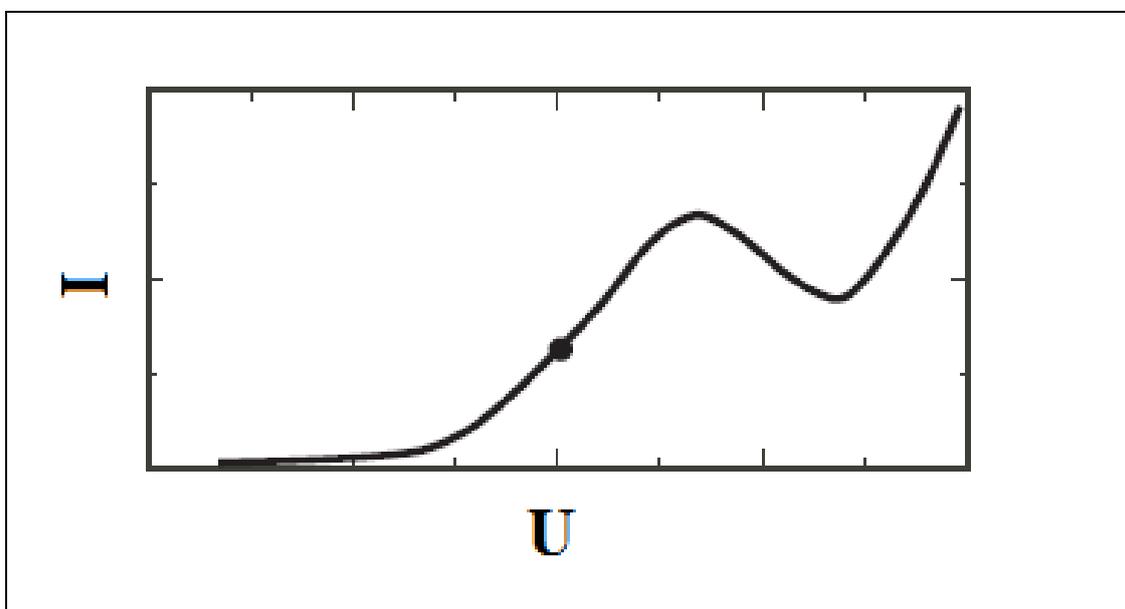


Figura 7 - Curva característica de corrente/potencial para um oscilador do tipo HN-NDR. Adaptada da referência [23].

Esse tipo de modelo é o que melhor descreve a reação de eletro-oxidação de etanol em superfícies de platina ou PtRu, conforme deixarão claro os resultados apresentados neste trabalho.

1.4.4.2. Osciladores S-NDR

Esses osciladores estão relacionados com a forma de “S” na curva corrente/potencial (i/E), sendo esse comportamento relacionado às interações



entre o eletrodo e as espécies eletroativas [18,19,23]. Nesse tipo de oscilador, existe um ciclo de realimentação positivo no sistema, que pode ser atribuído a uma reação química auto-catalítica. Como exemplo tem-se a deposição de Zn ou a oxidação de CO sobre Platina [18,19,23]. Esse tipo de sistema gera oscilações sob controle galvanostático e uma pequena possibilidade de que estas ocorram sob condições potencioestáticas [18,19,23]. Na figura 8 é mostrada uma curva característica de corrente/potencial para um sistema do tipo S-NDR, onde a linha tracejada assinala a região de comportamento biestável para esse tipo de oscilador.

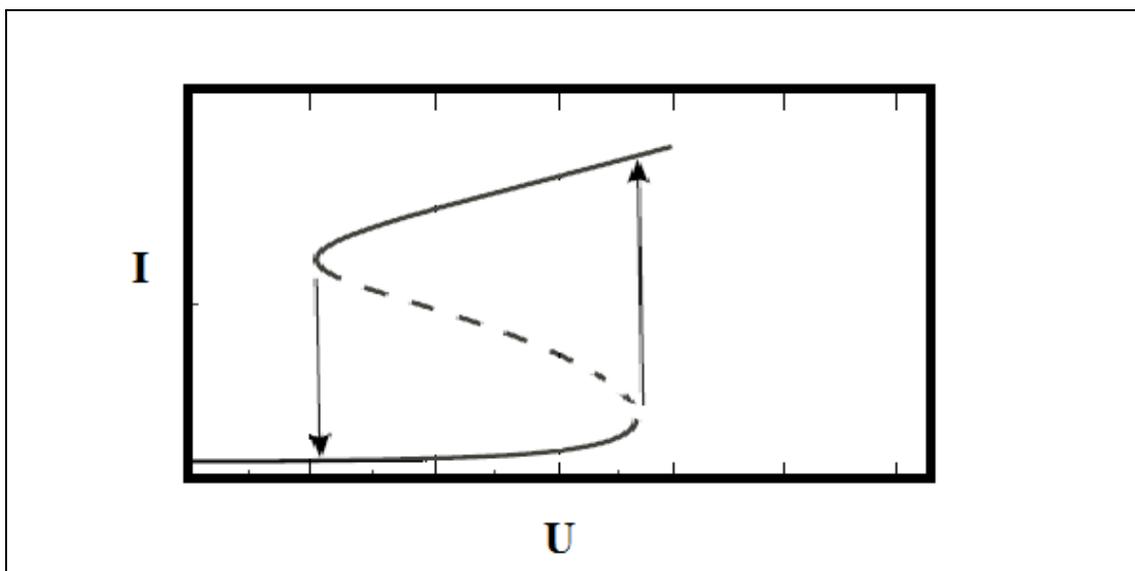


Figura 8 - Curva característica de corrente/potencial para um oscilador do tipo S-NDR. Adaptada da referência [23].

Esse tipo de sistema não está inteiramente relacionado com o tipo de reação apresentada nesse trabalho, por isso não exploraremos os detalhes deste tipo de sistema.



1.4.5. Aspectos Atuais e Perspectivas.

Na Atualidade existem vários trabalho que tratam da ocorrência de instabilidades cinéticas durante a eletro-oxidação de hidrogênio na presença de CO, conforme discutido por Krischer e Varela [18], Krischer [19,23] e Siegmeier e colaboradores [35]. A cinética oscilatória também tem sido discutida para sistemas que envolvem a eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas, conforme ilustrado por Batista e Varela [24], Sitta e colaboradores [26], Lee e colaboradores [32], Martins e Colaboradores [34] e Bonnefont e colaboradores [36] entre outros.

Em meio a essa diversidade de trabalhos, esse trabalho busca adicionar uma nova vertente no estudo de dinâmica oscilatória, enfocando o comportamento de θ_{CO} durante a eletro-oxidação de etanol. Um dos aspectos inovadores deste trabalho é a utilização de ATR-SEIRAS para eletrodepósitos de PtRu durante o estudo oscilatório para a eletro-oxidação de etanol.



2. OBJETIVOS

A presente proposta tem como objetivos a investigação da cinética associada aos processos de adsorção e oxidação de etanol sobre superfícies de platina e platina-rutênio eletrodepositadas sobre substratos de ouro em meio ácido, avaliar como a presença de Ru nos eletrodepósitos influencia θ_{CO} e θ_O , e qual a influência desses recobrimentos sobre as instabilidades cinéticas observadas durante a eletro-oxidação de etanol.



3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e Limpeza

Antes dos experimentos, todos os materiais foram cuidadosamente limpos. Inicialmente foram preparadas as soluções de permanganato de potássio alcalina ($\text{KMnO}_4 + \text{KOH}$) e peróxido de hidrogênio ácido (30% em volume da solução original de H_2O_2 seguida da adição de 2% em volume de H_2SO_4 concentrado e água Milli-Q).

O procedimento de limpeza dos materiais consistiu na imersão das vidrarias em solução alcalina de KMnO_4 por aproximadamente 18 horas. Os eletrodos e os materiais plásticos, como ponteiros e peças de Teflon[®], foram imersos em solução de KMnO_4 por uma hora. Em seguida, os materiais foram lavados com a solução ácida de H_2O_2 e enxaguados com água Milli-Q em abundância. O procedimento de limpeza foi finalizado com a fervura dos materiais em água Milli-Q, sendo o procedimento repetido por três vezes.

3.2. Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. As soluções foram preparadas com água Milli-Q, etanol absoluto (Merck, p.a) e ácido sulfúrico (Merck, suprapuro).

As soluções usadas na eletrodeposição foram preparadas em HClO_4 0,1 mol L^{-1} contendo as quantidades apropriadas de H_2PtCl_6 (Aldrich, p.a.) e RuCl_3 (Alfa-Aesar, p.a.) para a obtenção dos eletrodepósitos de PtRu nas composições desejadas.



3.3. Os Eletrodepósitos

Os eletrodepósitos de Pt e PtRu foram preparados em substratos de Au. Após a obtenção das soluções de eletrodepósito os metais foram eletrodepositados a 0,05 V vs. ERH (Eletrodo Reversível de Hidrogênio) durante um tempo que variou entre 10 segundo e 5 minutos (maiores detalhes serão fornecidos no capítulo “Resultados e Discussão”). Para a eletrodeposição foi utilizada uma célula de eletrodeposição, composta por um eletrodo de referência (ERH) e um eletrodo auxiliar (placa de Pt).

3.4. Experimentos Eletroquímicos

Nestes experimentos utilizou-se uma célula convencional de três eletrodos. O eletrodo de referência foi o eletrodo reversível de hidrogênio, preparado com solução idêntica à solução utilizada como eletrólito. Todos os potenciais apresentados neste trabalho referem-se à escala do eletrodo de referência de hidrogênio (ERH). O contra eletrodo foi uma placa de platina. Como eletrodo de trabalho utilizou-se um eletrodepósito de platina ou platina-rutênio depositado sobre um eletrodo de ouro. A solução utilizada como eletrólito de suporte, foi preparada utilizando-se água de alta pureza (sistema Mili-Q) e HClO_4 0,1 mol L^{-1} .

A célula eletroquímica é ilustrada na Figura 9:

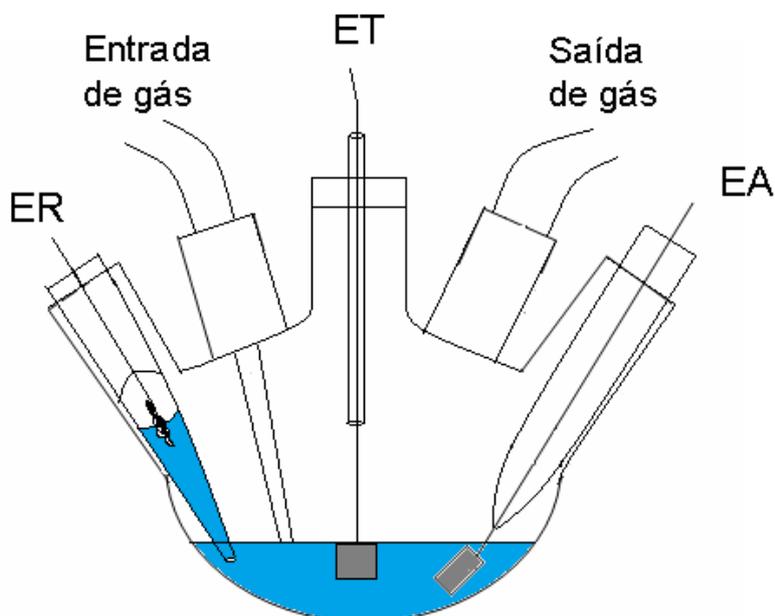


Figura 9 - Representação da célula eletroquímica: ER – eletrodo de referência; ET – eletrodo de trabalho; EA – eletrodo auxiliar.

O estado superficial do eletrodo de trabalho foi checado através de voltametria cíclica entre os potenciais de 0,05 e 1,45 V a uma taxa de mudança de potencial (velocidade de varredura) de 20 mV s^{-1} . Para os eletrodepósitos de platina-rutênio usou-se um potencial final de 0,9 V, de forma a evitar a formação de óxidos irreversíveis de Ru que pudessem mudar as características do filme e influenciar a natureza das oscilações.

Antes de cada experimento a célula foi desaerada com N_2 durante 10 minutos para minimizar a presença de oxigênio dissolvido. Entre os experimentos o eletrodo de trabalho foi limpo utilizando-se ácido sulfúrico concentrado e em seguida lavado abundantemente com água suprapura. Após a caracterização superficial na presença do eletrólito foi adicionado etanol suficiente para que sua concentração na solução chegasse a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os



experimentos foram realizados à temperatura ambiente e o volume da solução utilizada foi de 35 mL. Os experimentos foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato da marca Autolab (Modelo PGSTAT128N) em modo galvanostático, objetivando o surgimento das oscilações.

Para a estimativa das áreas superficiais dos eletrodepósitos foi usado o procedimento de remoção oxidativa de CO. Brevemente, monóxido de carbono foi borbulhado na célula eletroquímica por 10 minutos, com o eletrodo de trabalho polarizado a 0,05 V. Posteriormente, nitrogênio foi borbulhado no mesmo ambiente, para garantir que o CO não adsorvido fosse expulso. Em seguida, procedeu-se com um ciclo voltamétrico a 20 mV s^{-1} . A carga de oxidação de CO foi usada para estimar a área eletroativa, assumindo-se que 1 cm^2 da superfície metálica gera uma carga de oxidação de $420 \mu\text{C}$ [12].

3.5. Experimentos de Espectroscopia de Absorção de infravermelho em Superfície Realçada (SEIRAS)

Esses experimentos foram realizados utilizando espectroscopia de infravermelho in situ. Para tanto, foi utilizada uma célula na qual o eletrodo de trabalho foi um filme de Platina/Rutênio depositado sobre um prisma de Silício, conforme ilustrado na figura 10. Os vários pontos de reflexão surgidos ao longo do prisma amplificam o sinal de radiação infravermelha que chega ao detector e permite que espécies que estejam presentes em concentrações muito baixas sejam observadas (por exemplo, o CO adsorvido em uma fração do eletrodo). Ao longo do caminho ótico o feixe de infravermelho é parcialmente absorvido



pelas espécies ou grupamentos químicos que se encontram na superfície do eletrodo ou em solução, gerando bandas de absorção características.

A solução utilizada como eletrólito de suporte foi uma solução aquosa de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O estado superficial dos eletrodos de trabalho foi checado através de voltametria cíclica ($0,05 - 1,45 \text{ V}$ ou $0,05 - 0,90 \text{ V}$, conforme já explicado) a 1 mV s^{-1} .

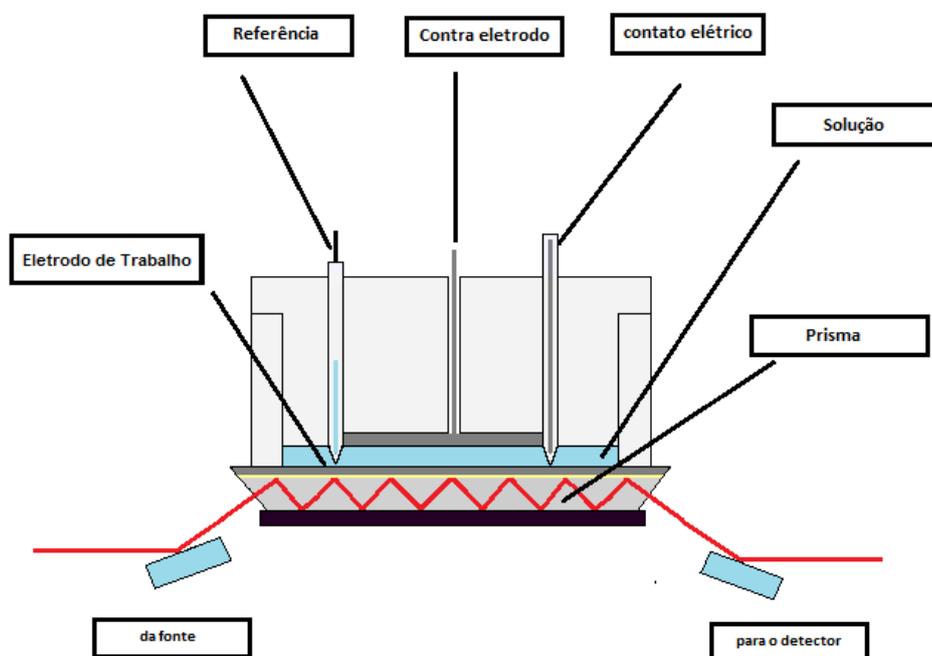


Figura 10 - Ilustração da célula espectroeletródica utilizada para experimentos de ATR-SEIRAS.

Antes de cada experimento a célula foi desaerada com N_2 durante 10 minutos para minimizar a presença de oxigênio dissolvido. Para realização desses experimentos foi utilizado um prisma retangular de área geométrica de $7,3 \text{ cm}^2$. A preparação desse prisma envolveu duas etapas. Primeiro foi depositado quimicamente um filme de ouro utilizando-se uma solução de



AuCl_3 . Após o crescimento do filme de ouro, foi feito um eletrodepósito sobre esse filme, utilizando soluções contendo H_2PtCl_6 e RuCl_3 .

Para os experimentos espectroeletroquímicos foi utilizado um potenciostato/galvanostato Solartron, modelo SI 1287. Para a aquisição dos dados de infravermelho foi utilizado um espectrômetro Nicolet, modelo Nexus 670, equipado com um detector MCT e um acessório de reflexão simples de confecção própria do Grupo de Eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos. Os dados espectrais foram adquiridos na forma de interferogramas usando o modo de aquisição rápida a uma resolução espectral de 8 cm^{-1} e velocidade de aquisição de 5 interferogramas por segundo. Os espectros foram obtidos via co-adição de interferogramas. O espectro de referencia foi feito acima de 0,8 V na presença de etanol.

Os espectros coletados foram calculados como a razão entre os interferogramas obtidos em dois potenciais de eletrodo. O espectro a um destes potenciais (preferencialmente onde não ocorrem reações) é usado como referência. Desta forma, mudanças que ocorrem em função do potencial (tais como mudanças conformacionais, reações de oxidação ou redução, etc.) podem ser monitoradas.

O uso da técnica Espectroscopia de Absorção de infravermelho em superfície realçada permite que se estabeleça um vínculo direto entre os parâmetros eletroquímicos (como a corrente que circula no sistema ou o potencial do eletrodo) e a natureza das espécies que estão sendo formadas. O uso de tais técnicas provê, assim, um profundo entendimento dos fenômenos ocorridos em superfícies eletródicas.



3.6. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

A técnica de EDS é muito utilizada para determinar a composição atômica dos elementos constituintes em um determinado material. Esta técnica baseia-se na observação de dois parâmetros que são: a energia específica dos picos de raios X característicos para cada elemento e o conceito de família de picos de raios X, úteis na identificação de elementos e caracterizados pelo aparecimento das famílias de linhas K, L e M. Na técnica de EDX, o amplo espectro de interesse (de 0,1 a 20 KeV) pode ser adquirido em um curto intervalo de tempo (de 10 a 100 s), possibilitando análises rápidas.

Neste trabalho, a técnica de Energia EDS foi utilizada para a obtenção da composição atômica dos eletrodepósitos de PtRu. Para a determinação da composição atômica fez-se uso de um espectrômetro THERMO Noran (system six) com detector de SiLi e varredura de energia de 0,2 a 20 KeV. Junto com os experimentos de EDS foram obtidas micrografias eletrônicas de varredura (MEV) das superfícies dos catalisadores com aumentos de 6.000 e 50.000 vezes. Para tanto, usou-se um microscópio JEOL JSM 6380 LV. Para a análise, foram usados os mesmos eletrodos já caracterizados eletroquimicamente, que consistiam de placas de aproximadamente 0,5 cm² de área geométrica. Estas amostras foram investigadas em dois pontos, sendo que os resultados apresentados representam uma média dos valores obtidos.



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Oxidação Eletroquímica de Etanol em Superfície de Platina

Inicialmente foram realizados alguns experimentos para a análise do comportamento oscilatório na eletro-oxidação de etanol. A busca inicial visava a determinação de regiões onde ocorressem instabilidades cinéticas sustentáveis e também o estabelecimento das condições experimentais ótimas para a posterior utilização desses parâmetros em eletrodepósitos de PtRu.

Na figura 11 são mostrados voltamogramas cíclicos na presença do eletrólito (em negro) e após a adição de etanol (em vermelho), com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} obtidos para um eletrodepósito de platina.

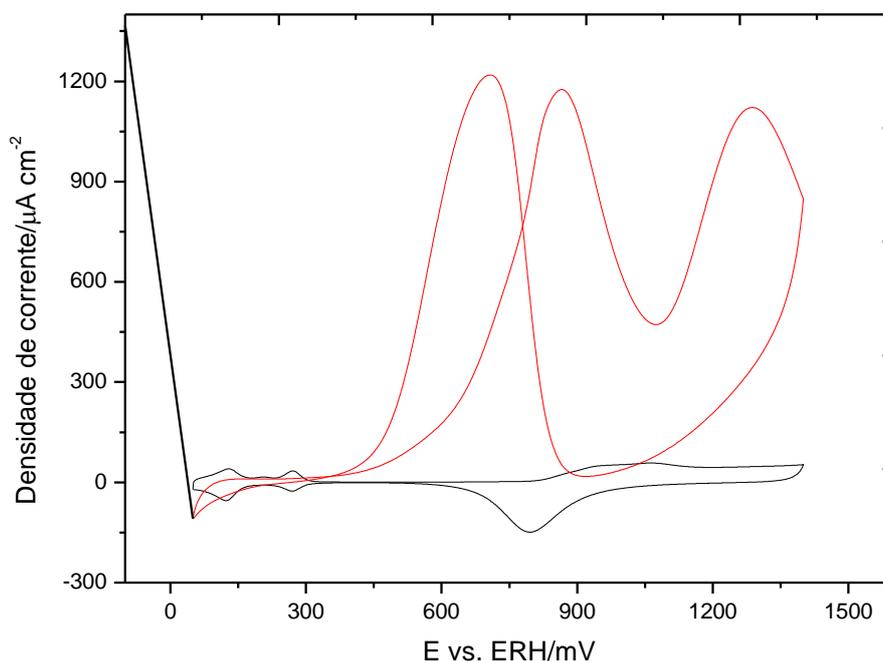


Figura 11 - Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (linha negra) e após a adição de etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (linha vermelha). $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A figura 11 mostra o perfil voltamétrico típico de platina policristalina em meio ácido (em negro), com os picos de adsorção e dessorção de hidrogênio na região que vai de 0,05 a 0,4 V, seguidos de uma região onde somente



correntes capacitivas são observadas (0,3 – 0,6 V) e finalmente por uma região de formação de óxidos superficiais de Pt (varredura positiva) com um pico por volta de 0,8 V. Observa-se a redução de óxidos superficiais durante a varredura negativa de potencial. Quando etanol é adicionado ao sistema (em vermelho), percebe-se uma sensível variação no perfil voltamétrico em função do potencial. As correntes da região de hidrogênio são parcialmente inibidas, pois a adsorção de etanol compete com os sítios ativos da platina. Adicionalmente, na região que coincide com o início da formação de óxidos para o voltamograma em meio ácido, observa-se o aparecimento de um grande pico de oxidação, que tem sido atribuído à formação de acetaldeído e dióxido de carbono, seguido por um segundo pico de oxidação que é atribuído, principalmente, à formação de ácido acético [14].

4.2. Instabilidades Cinéticas no Sistema Etanol-Platina

Na figura 12(a) é mostrada uma série temporal realizada inicialmente, com intuito de buscar parâmetros experimentais ótimos, com densidade de corrente de $200 \mu\text{A cm}^{-2}$ e concentração de etanol de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em 12(b) e 12(c) são mostradas as análises de amplitude e período das oscilações.

Nestes resultados vemos que a amplitude das oscilações apresenta comportamento totalmente caótico enquanto que o período decai com o decorrer da série temporal. A reprodução do experimento (mesmas condições experimentais) é mostrada na sequência de figuras 12(d) - 12(f). Pode ser visto o mesmo comportamento oscilatório de potencial, o mesmo comportamento



caótico da amplitude de potencial e a mesma tendência de decréscimo no período das oscilações com o passar do tempo.

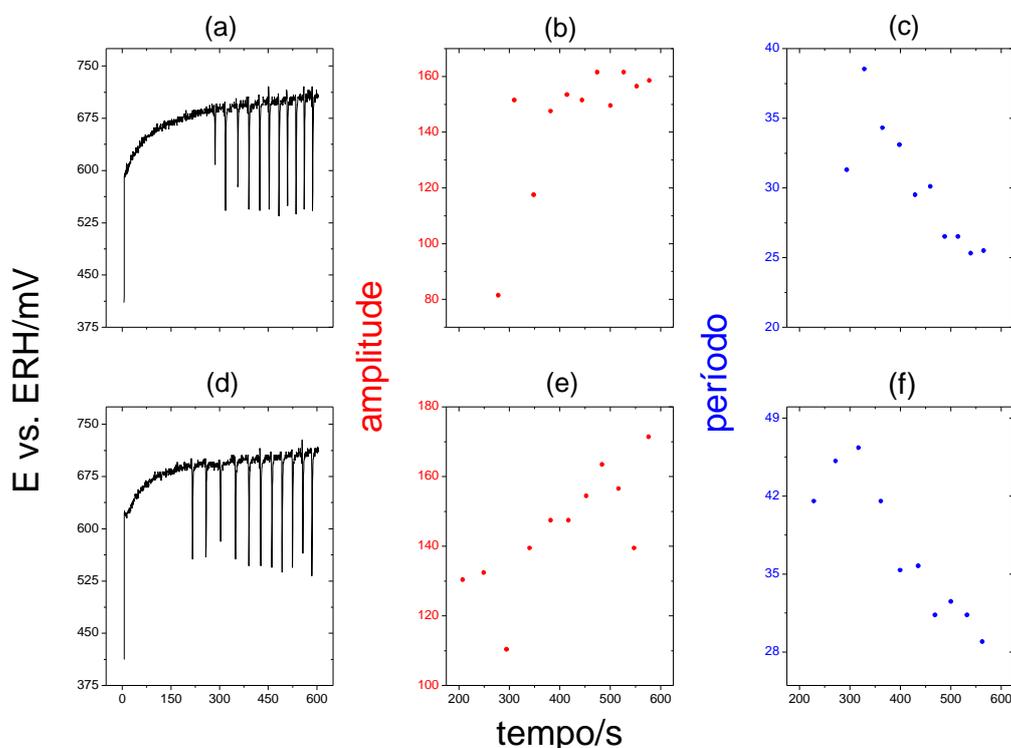


Figura 12 – (a) Série temporal obtida com densidade de corrente de $200 \mu\text{A cm}^{-2}$ em eletrodeposição de platina na presença de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (b) Amplitude e (c) Período das oscilações, respectivamente. A sequência (d) – (f) refere-se à reprodução da primeira série.

A análise das figuras 12(a)-(f) nos forneceu indícios de irreversibilidade nos ciclos de ativação-inibição do sistema etanol-platina, ou seja, no início de cada ciclo o sistema não retorna à condição anterior. Supondo que exista competição entre diferentes espécies (dentre as quais o CO) pelos sítios ativos da platina, o presente comportamento sugere que as populações relativas destas espécies podem ser continuamente alteradas no transcorrer dos ciclos.

Embora o comportamento da amplitude possa ser discutido de forma qualitativa, os valores exatos de potencial não puderam ser determinados nesta etapa do trabalho, pois o potenciostato utilizado (Microquímica, modelo MQPG-



01) não dispunha de resolução suficiente para capturar o número de pontos necessários para a descrição do processo oscilatório. Esta limitação é particularmente importante para sistemas cujo valor de potencial mude de forma abrupta, como é o caso dos pontos que sucedem os mínimos de potencial observados na figura 12.

As figuras 13(a) – 13(f) mostram o comportamento oscilatório do mesmo sistema quando submetido a densidades de corrente de $333 \mu\text{A cm}^{-2}$.

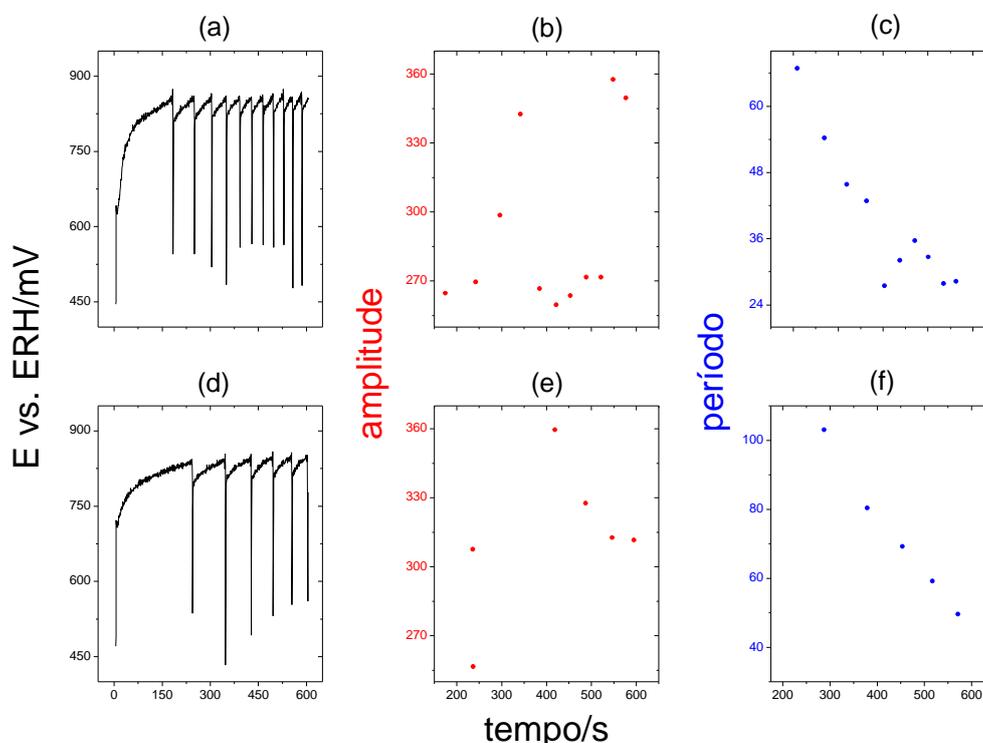


Figura 13 – (a) Série temporal obtida com densidade de corrente de $333 \mu\text{A cm}^{-2}$ em eletrodeposição de platina na presença de HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (b) Amplitude e (c) Período das oscilações, respectivamente. A sequência (d) – (f) refere-se à reprodução da primeira série.

De forma qualitativa, percebe-se o mesmo comportamento já descrito na figura 12. Entretanto, nesta condição galvanostática as amplitudes de potencial são ligeiramente maiores do que aquelas observadas para $200 \mu\text{A cm}^{-2}$. Os



resultados apresentados na figura 13 mostram que as instabilidades ocorrem em uma ampla faixa de corrente para depósitos de platina pura.

Em seguida foram realizados experimentos para a análise da influência da variação da concentração de etanol sobre as instabilidades cinéticas (figura 14). Infelizmente, para cada concentração investigada observou-se uma faixa diferente de densidade de corrente que permitia a subsistência de oscilações de potencial. Por esta razão, os valores de densidade de corrente não puderam ser mantidos para a série de concentrações.

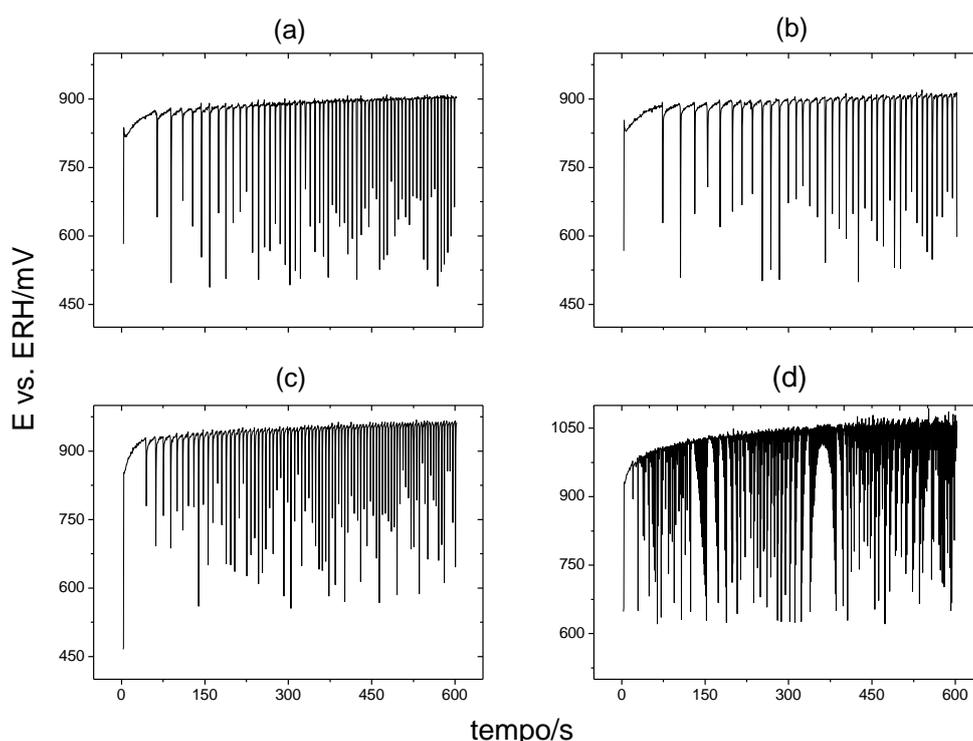


Figura 14 – Séries temporais para diferentes concentrações de etanol e densidades de corrente. a) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $167 \mu\text{A cm}^{-2}$; b) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $233 \mu\text{A cm}^{-2}$; c) $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $400 \mu\text{A cm}^{-2}$; d) $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $400 \mu\text{A cm}^{-2}$.

A partir dos resultados mostrados na figura 14 concluímos que a concentração de etanol exerce influência sobre as instabilidades cinéticas, uma vez que os períodos e as amplitudes são fortemente afetados pela variação da



concentração. De forma geral, o ciclo de ativação-inibição é acelerado pelo aumento da concentração de etanol, o que sugere que nestas circunstâncias exista uma maior capacidade de reposição da molécula (ou de seus fragmentos) na superfície do eletrodo.

Outro aspecto que merece menção é o fato de que os potenciais superiores (etapa de inibição) são maiores na presença de soluções mais concentradas de etanol. Este comportamento pode ser entendido quando assumimos que em soluções concentradas de etanol a superfície seja mais recoberta por fragmentos moleculares do próprio etanol [13,15]. Esta condição dificulta a co-adsorção de água e impede que a oxidação aconteça, o que requer que potenciais mais altos sejam impostos à superfície para que estes fragmentos sejam oxidados, elevando os potenciais superiores até valores por volta de 1,0 V.

Também foram feitos experimentos para a análise de reprodutibilidade dos resultados obtidos para um depósito de platina pura, inicialmente utilizando um método que consistia na imposição de diversos ciclos voltamétricos ao eletrodo antes do salto para a corrente de interesse. Este procedimento foi adotado em função da discussão realizada por Carbonio e colaboradores [51]. Segundo estes autores, a realização de vários ciclos voltamétricos antes dos experimentos galvanostáticos permite o condicionamento do sistema, que gera resultados mais reprodutíveis.

Pela inspeção das figuras 15(a) – (d) podemos ver claramente a reprodutibilidade dos resultados obtidos em um único dia. Entretanto, a reprodutibilidade não foi tão boa em dias diferentes. Esse fato pode estar



relacionado com as condições superficiais diferentes, pois segundo estudos realizados no nosso grupo de pesquisa, se sabe que superfícies eletrodepositadas “envelhecem” [52], através de um processo de oxidação irreversível que pode exercer influência sobre a natureza das oscilações.

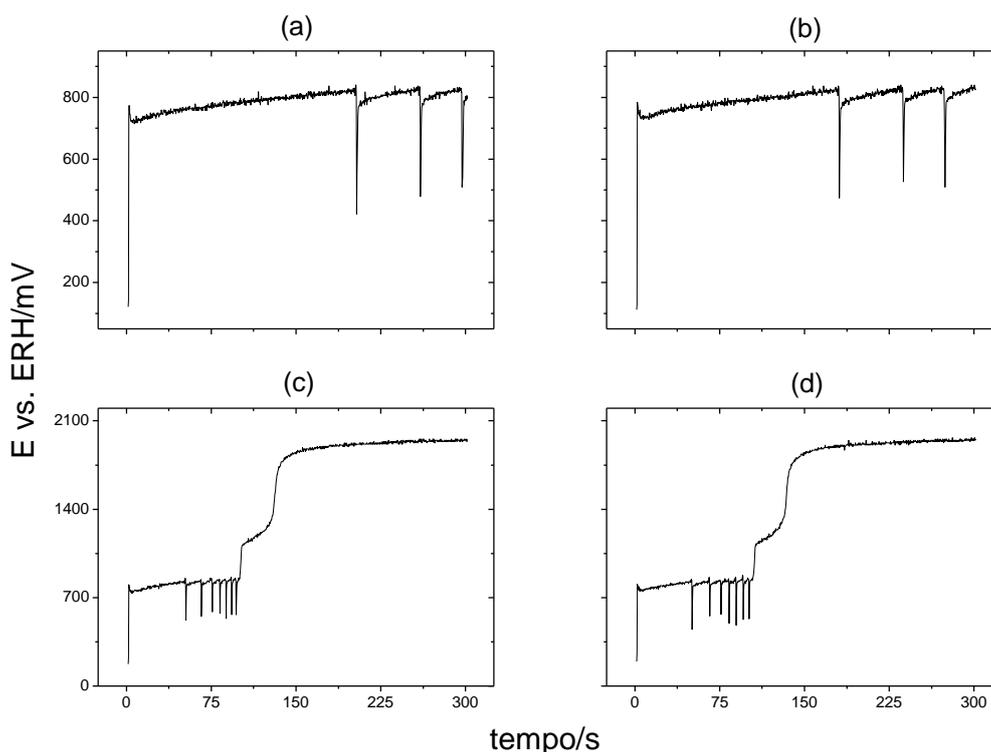


Figura 15 – Experimentos com condicionamento prévio através de voltametria cíclica. (a) e (b) Densidade de corrente de $167 \mu\text{A cm}^{-2}$ e concentração de etanol de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e (c) e (d) Densidade de corrente de 233 mA e concentração de etanol de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Outra tentativa de conferir reprodutibilidade ao sistema foi a aplicação de uma corrente catódica ($-17 \mu\text{A cm}^{-2}$) por 180 segundos, como descrito por Krausa e Vielstich [45], seguida de várias voltametrias cíclicas. Em seguida, foram aplicados dois saltos de corrente, um para uma densidade de corrente baixa (cerca de $20 \mu\text{A cm}^{-2}$) por 15 segundos e outro para a corrente de interesse durante 1800 segundos.



Não foram notadas muitas diferenças com relação aos dados apresentados anteriormente, fato que nos levou a aplicar uma corrente menos negativa, ou seja, de módulo menor. Na figura 16 são mostrados os resultados para aplicação de uma densidade de corrente catódica de $-5 \mu\text{A cm}^{-2}$ por 3 minutos e posterior salto para a densidade de corrente de interesse. Na Figura 16 (a) e (b) são mostrados resultados para concentração de etanol de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e densidade de corrente de $183 \mu\text{A cm}^{-2}$. Em (c) e (d) são mostradas as séries de mesma concentração de etanol e $200 \mu\text{A cm}^{-2}$.

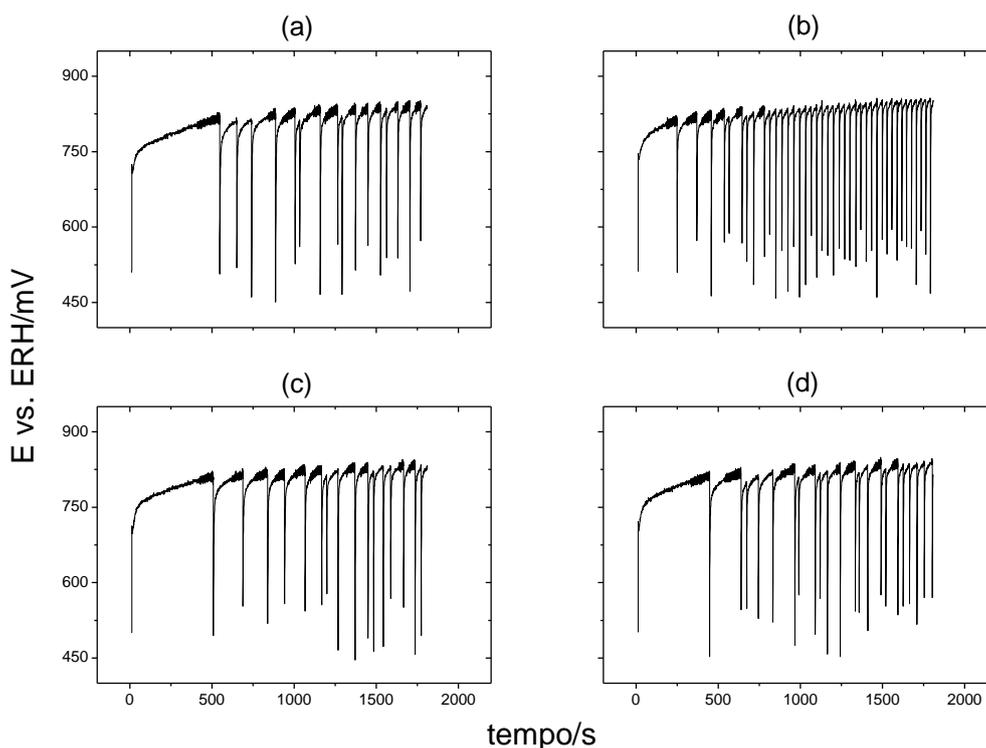


Figura 16 – Séries temporais para etanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e prévia aplicação de uma densidade de corrente catódica de $-5 \mu\text{A cm}^{-2}$. Em (a) e (b) resultados para densidade de corrente de $183 \mu\text{A cm}^{-2}$ e (c) e (d) resultados para densidade de corrente de $200 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Existe certa reprodutibilidade dos resultados, mas como no caso anterior ocorre a perda de reprodução de resultados em dias diferentes.



Após a realização de todos esses experimentos chegou-se à conclusão de que seria muito difícil conseguir reprodutibilidade dos resultados utilizando eletrodepósitos em dias sucessivos. Por esta razão decidiu-se preparar um novo eletrodepósito para cada dia de experimentos.

4.3. Eletrodepósitos de Platina-Rutênio: A Influência do Tempo de Eletrodeposição

Na sequência do trabalho foram preparados eletrodepósitos de PtRu para a análise de quais composições exibiriam instabilidades cinéticas e em que faixa estas ocorreriam. Por conta da influência do tempo de eletrodeposição na morfologia dos filmes [16], decidiu-se testar, para uma composição fixa, os tempos de depósito de 10, 60, 120 e 300 s. A figura 17 mostra micrografias com aumento de 50.000 vezes para eletrodepósitos de PtRu de composição atômica real 60:40.

A partir da figura percebe-se que para tempos menores de eletrodeposição, o filme metálico apresenta uma aparência lisa e homogênea. Para maiores tempos de deposição (C e D) observa-se um crescimento da rugosidade do filme, com o surgimento de uma superfície granulada e de um maior número de defeitos superficiais.

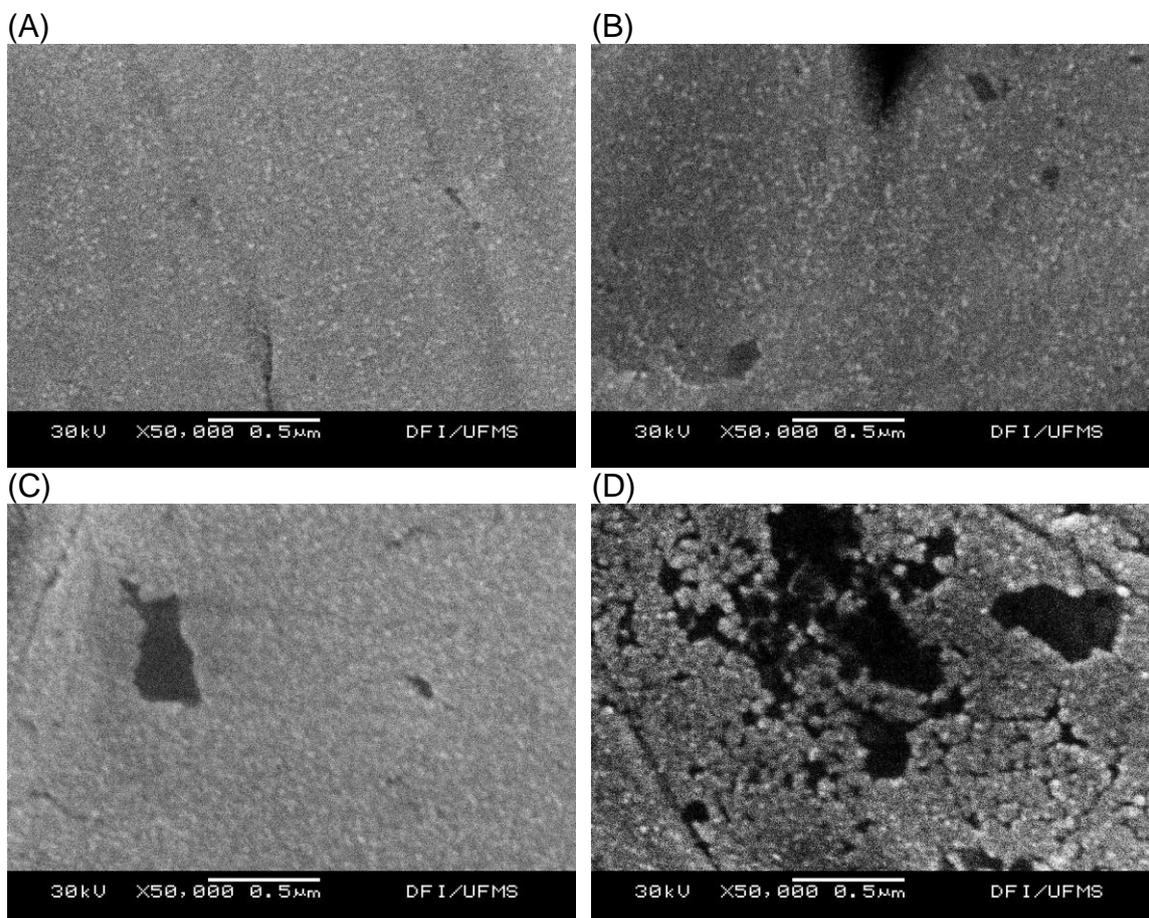


Figura 17 - Micrografias de eletrodeposições de PtRu com composição atômica 60:40. Os tempos de eletrodeposição foram de (A) 10 s; (B) 60 s; (C) 120 s; (D) 300 s. Energia do feixe de 30 keV. Aumento de 50.000 vezes.

O fenômeno de aumento da rugosidade de uma superfície com o número de camadas depositadas é conhecido da literatura [53]. Quando um depósito é feito em condições afastadas do equilíbrio (como no presente caso) o fluxo difusional dos íons é maior próximo às eventuais protuberâncias existentes na superfície do substrato, o que causa uma amplificação das irregularidades superficiais à medida que o filme cresce [53]. Para eletrodeposições de PtRu, o crescimento da rugosidade do filme com o tempo de eletrodeposição foi recentemente documentado por Giz e colaboradores [16].



No presente trabalho, não foram observadas oscilações de potencial para o eletrodepósito crescido por 300 s, o que nos levou a abandonar esta metodologia. A ausência das oscilações pode estar relacionada a uma possível influência da rugosidade nas vias de eletro-oxidação de etanol, conforme demonstrado por Giz e colaboradores [16]. Neste trabalho, os autores mostram que eletrodepósitos mais rugosos geram superfícies com maior número de defeitos superficiais, que facilitam a ruptura das ligações químicas entre os carbonos da cadeia do etanol [16]. Estas outras espécies podem competir pelos mesmos sítios superficiais, diminuindo o recobrimento superficial por CO e impedindo que as oscilações se manifestem.

Dentre os outros tempos investigados, todos permitiram o surgimento de oscilações. Entretanto, filmes muito finos apresentam grande dificuldade de caracterização por microanálise química (EDS), uma vez que a profundidade de penetração de raios X atinge também o substrato de ouro que se encontra por baixo da camada que contém o filme, gerando sérios erros na quantificação dos elementos constituintes da amostra. Assim, decidimos trabalhar com um tempo de eletrodeposição de 120 s, pois este tempo representa um compromisso ótimo entre a existência de oscilações de potencial e a formação de um filme espesso o suficiente para minimizar os problemas relativos à microanálise. Desta forma, os resultados apresentados a seguir referem-se somente aos materiais obtidos com este tempo de deposição.



4.4. A Influência da Composição Atômica nos Eletrodepósitos de PtRu

Um dos objetivos deste trabalho envolveu a confecção de eletrodepósitos de PtRu em diferentes composições atômicas, de forma a alterar as quantidades relativas dos recobrimentos superficiais de CO e água adsorvida (daqui em diante designados θ_{CO} e θ_O , respectivamente) e investigar como as variações destes recobrimentos influenciam nas oscilações já observadas em platina.

Na figura 18 tem-se os perfis voltamétricos de eletrodepósitos de PtRu em quatro composições atômicas, obtidos nas condições anteriormente descritas. À medida que a superfície é enriquecida com Ru percebe-se a perda de definição dos picos de adsorção-dessorção de hidrogênio (entre 50 e 300 mV), o que evidencia o perfil típico de superfícies binárias de PtRu [16,17].

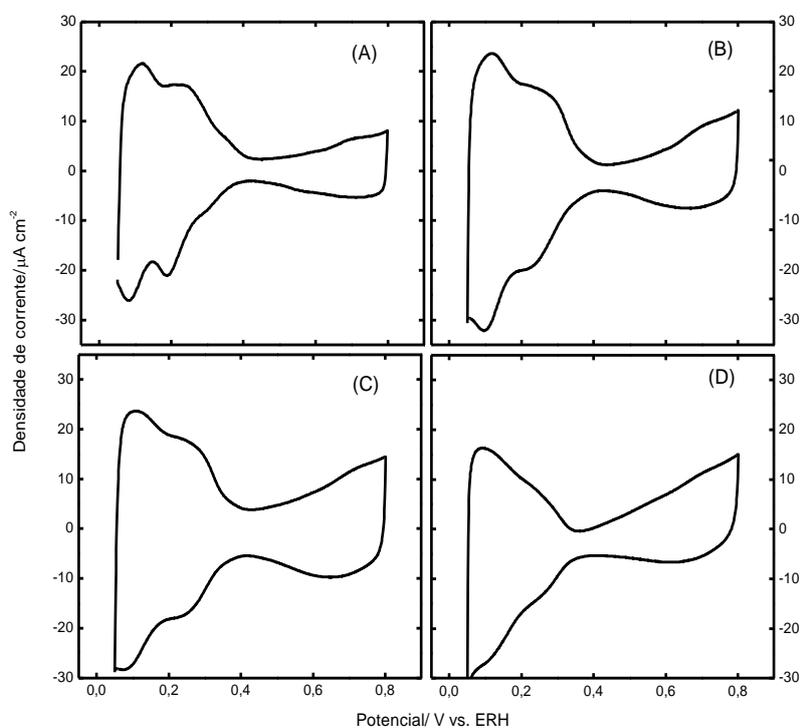


Figura 18 - Perfil voltamétrico para eletrodepósitos de PtRu em $HClO_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nas composições atômicas de (A) 95:05; (B) 65:35; (C) 60:40; (D) 52:48. Velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .



Acima de 300 mV percebe-se um aumento proporcional das correntes, que pode explicado pelo surgimento de óxidos de Ru naquelas regiões de potencial onde platina se apresenta na forma metálica [54]. O aparecimento destas espécies faz surgir uma região onde as correntes capacitivas da platina (região de dupla camada elétrica) se somam às correntes pseudocapacitivas da camada de óxidos, fazendo com que a corrente global seja maior [54].

Nas figuras 19 (a) – (c) são mostrados experimentos galvanostáticos para um eletrodepósito de PtRu (60:40) que são ilustrativos das composições investigadas, na presença de etanol 0,5 mol L⁻¹ e com a imposição de uma densidade de corrente de 97 μA cm⁻².

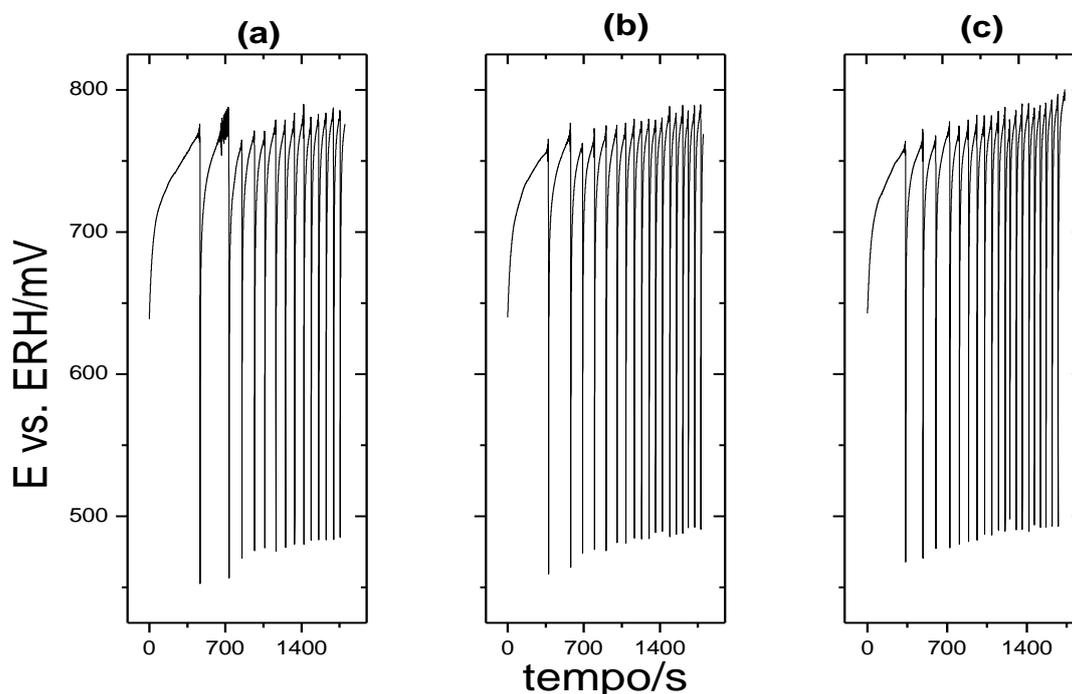


Figura 19 - Séries temporais para eletrodepósito de PtRu (60:40). (a), (b) e (c) na presença de etanol 0,5 mol L⁻¹ e densidade de corrente de 97 μA cm⁻².



Nesses experimentos foi obtido um sinal oscilatório similar àquele já observado para o eletrodepósito de platina. Como pode ser visto na sequência 16(a)-(c), também neste caso observa-se a presença de uma cinética oscilatória com mudança de período entre os sucessivos experimentos. Supõe-se que para depósitos de PtRu esta mudança seja causada por uma mudança contínua nas condições superficiais, provocada pela oxidação progressiva do Rutênio [52]. Esta mudança pode interferir na relação entre θ_{CO} e θ_O , gerando um padrão diferente de oscilações. Assim, os períodos oscilatórios tendem a diminuir com a progressão da série temporal, o que sugere uma aceleração do ciclo de ativação-inibição com o passar do tempo

Da figura também se pode constatar que as oscilações persistem por um longo período e que apresentam amplitude pouco variável.

A análise mais detalhada dos perfis oscilatórios em função da composição dos eletrodepósitos será apresentada junto com os resultados espectroeletróquímicos (ATR-SEIRAS) na próxima seção.

4.5. Experimentos Espectroeletróquímicos de ATR-SEIRAS

Durante o acompanhamento de um voltamograma cíclico, espectros de infravermelho foram coletados conforme descrito na seção experimental. Depois de obtidos os espectros, as intensidades das bandas referentes à presença de CO (cujo número de onda se situa por volta de 2030 cm^{-1}) em cada potencial foram integradas, utilizando os programas OMNIC E.S.P. 5.2 e OMNIC E.S.P. 6.0, da Thermo Nicolet. Estes sinais foram sobrepostos aos voltamogramas cíclicos, de forma a permitir a associação visual entre os sinais



eletroquímicos e espectroscópicos. Os resultados obtidos para platina na presença de quatro concentrações de etanol são mostrados na figura 20.

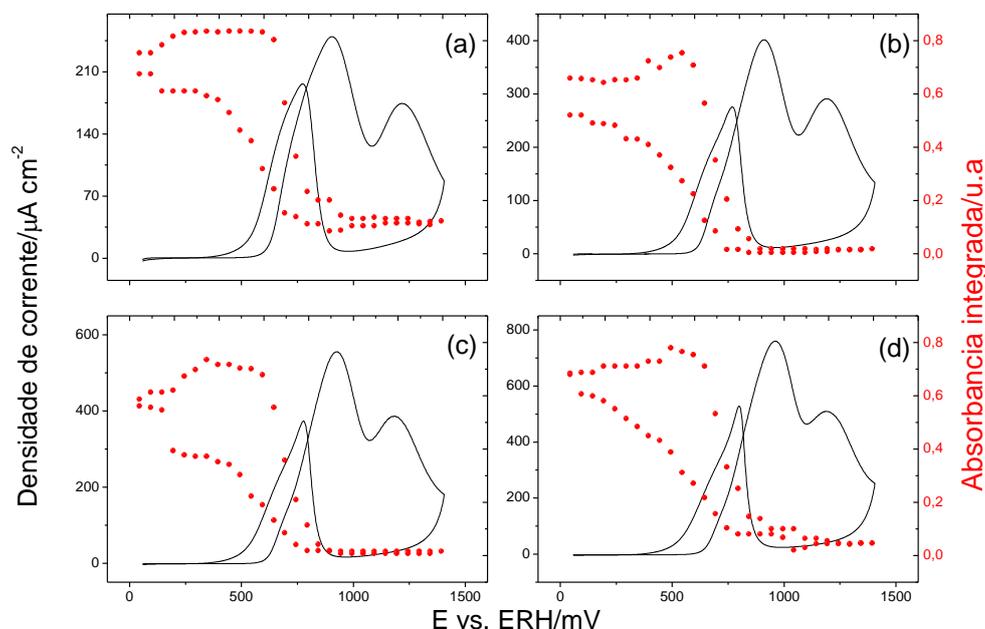


Figura 20 - Voltametrias cíclicas de platina em ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ nas seguintes concentrações de etanol: (a) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$; (b) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; (c) 1 mol L^{-1} ; (d) 2 mol L^{-1} . Os pontos em vermelho referem-se à escala mostrada à direita e representam a absorvância integrada de CO em função do potencial do eletrodo.

Durante as varreduras foi coletada uma série de espectros (modo Rapid Scan) sendo que cada espectro da série correspondeu à média de 32 scans (cerca de 7s de coleta). Analisou-se então a dependência da absorvância integrada de CO em função do potencial. Cabe ressaltar que a produção de CO_2 (a partir da oxidação de CO) não pôde ser acompanhada, uma vez que a técnica de ATR-SEIRAS só permite a visualização de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo.

Para todas as concentrações de etanol observa-se o aparecimento de um pico de oxidação acima de 900 mV, que tem sido atribuído principalmente à



formação de acetaldeído e dióxido de carbono [14]. A este pico, segue-se um segundo pico de oxidação acima de 1100 mV que é atribuído, principalmente, à formação de ácido acético [14]. Em vermelho são mostradas as absorvâncias de CO integradas, cuja intensidade pode ser relacionada com θ_{CO} .

A partir da figura podemos perceber claramente que em potenciais até cerca de 500 mV, há um alto recobrimento de CO. À medida que o potencial se aproxima do primeiro pico de oxidação (entre 650 e 750 mV) tem-se uma queda abrupta em θ_{CO} . Após o primeiro pico de oxidação os valores de θ_{CO} tornam-se desprezíveis e praticamente não variam até 1400 mV. A ausência do sinal do CO associada à pouca produção de CO_2 em altos potenciais (não mostrada) sugere que há uma competição pelos sítios ativos da platina entre CO e outra espécie, que provavelmente é oxidada no segundo pico de oxidação, acima de 1200 mV. Na varredura de volta, as absorvâncias referentes a CO voltam a crescer, mas não atingem os valores iniciais.

Também foram realizados experimentos espectroeletróquímicos (voltametrias cíclicas a 1 mV s^{-1} acopladas a ATR-SEIRAS) em concentrações de etanol de 0,2, 0,5, 1 e 2 mol L^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para um filme de PtRu (60:40), conforme mostrado na figura 21.

O espectro de referência foi obtido no potencial de 800 mV, pois nessa condição a superfície está livre de CO adsorvido. A análise dos espectros obtidos para concentrações maiores de etanol mostra que CO ainda está presente mesmo nos potenciais mais elevados. Através da figura podemos ver claramente que, durante a varredura direta, em torno de 0,5 V inicia-se um declínio na concentração de CO até que um mínimo é atingido em 0,8 V. Na



varredura reversa de potenciais pode-se ver um contínuo aumento na concentração de CO até o ponto próximo a 0,05 V onde se inicia um novo ciclo. De forma geral, observa-se que a diminuição de θ_{CO} não é tão abrupta quanto em platina, o que sugere que superfícies de PtRu são menos sensíveis ao bloqueio da superfície, causado por etanol (ou fragmentos moleculares).

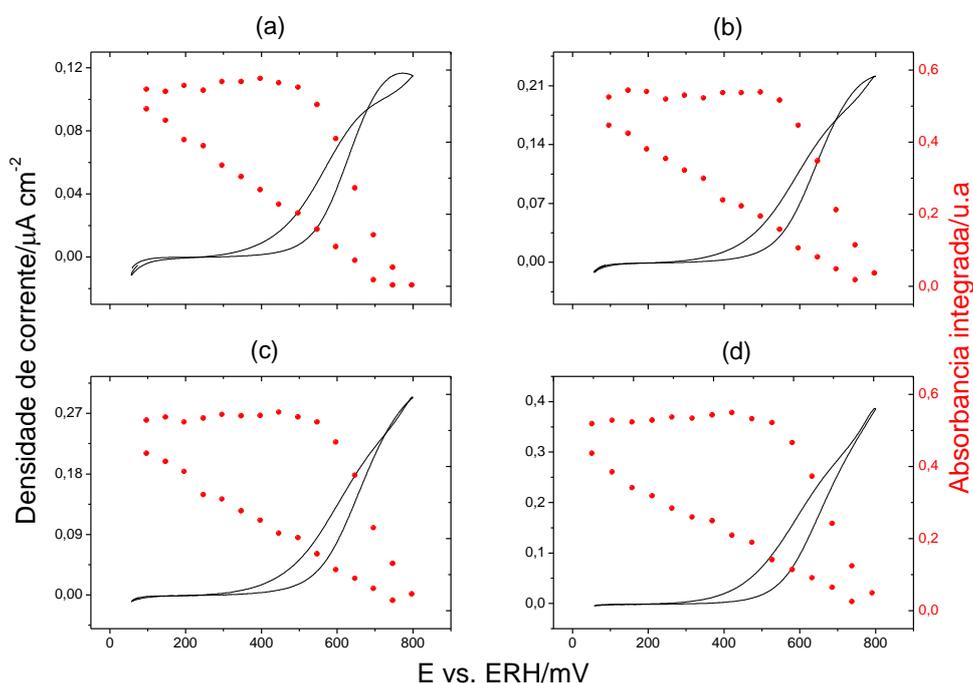


Figura 21 - Voltametrias cíclicas de PtRu (60:40) em ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ nas seguintes concentrações de etanol: (a) 0,2 mol L⁻¹; (b) 0,5 mol L⁻¹; (c) 1 mol L⁻¹; (d) 2 mol L⁻¹. Os pontos em vermelho referem-se à escala mostrada à direita e representam a absorvância integrada de CO em função do potencial do eletrodo.

4.6. Séries Temporais Galvanostáticas acompanhadas por ATR-SEIRAS

Nas figuras 22 (a) e (b) são mostrados os resultados para duas séries temporais obtidas a 94 e 375 $\mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente, para platina na presença de etanol 0,2 mol L⁻¹. Na figura também são mostrados os resultados de integração das absorvâncias de CO para as densidades de correntes que correspondem aos limites de oscilação. Os resultados evidenciam o



decaimento de θ_{CO} com o decorrer da série temporal, o que indica que a cada ciclo de ativação a população de CO não é plenamente recuperada, se comparada ao ciclo anterior. Outro aspecto notável é o tempo necessário para que a oscilação cesse, que é extremamente mais curto para a densidade de corrente mais baixa.

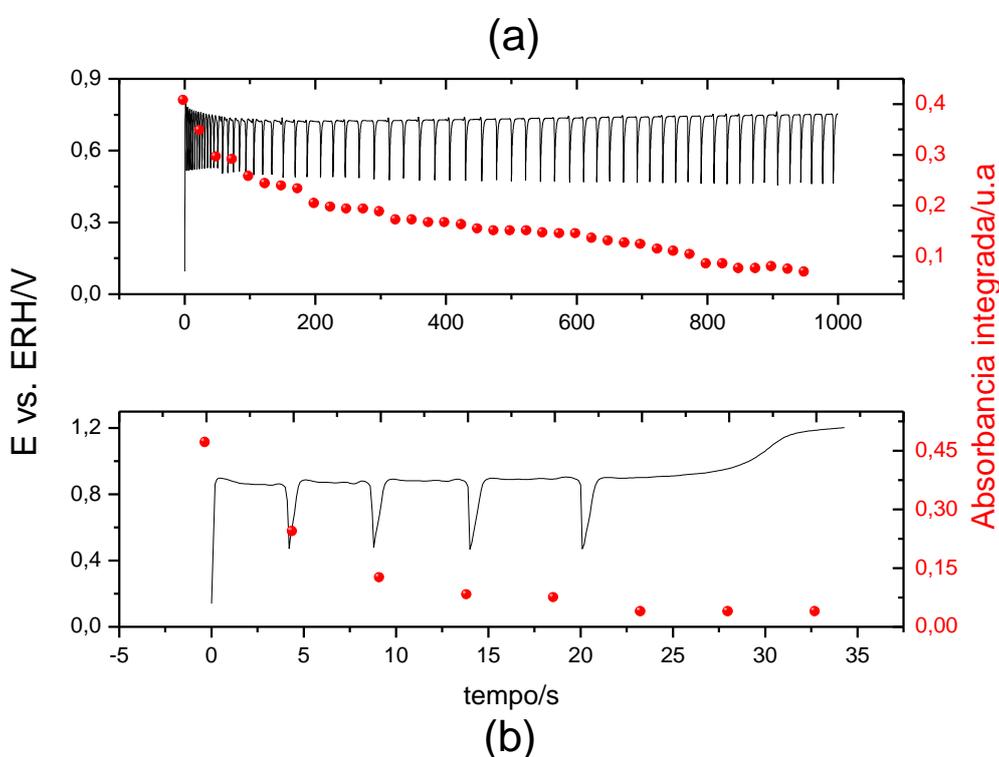


Figura 22 - Séries temporais para eletrodeposição de platina em etanol $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ com as respectivas absorbâncias de CO integradas, sendo a figura (a) uma série a $375 \mu\text{A cm}^{-2}$ e a figura (b) a $94 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Na figuras 23 (a) e (b) são mostrados os resultados para séries temporais de densidade de corrente máxima e mínima, dentro da faixa estudada, para a concentração de 1 mol L^{-1} de etanol com suas respectivas absorbâncias de CO integradas.



Para estes resultados também pode ser visto o decaimento da concentração de CO superficial durante a série temporal. Uma observação que merece destaque é a maior concentração superficial de CO no início da série quando comparada à concentração anterior, o que indica que a concentração do álcool pode ter influência direta nos valores de θ_{CO} .

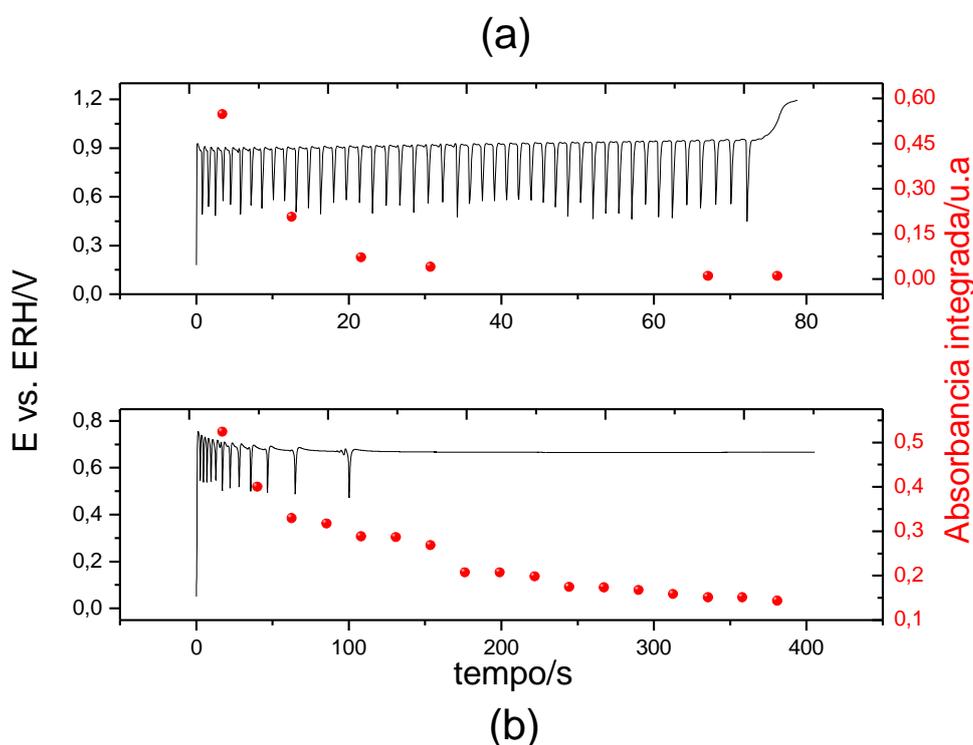


Figura 23 - Séries temporais para eletrodepósito de platina em etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com as respectivas absorbâncias de CO integradas, sendo a figura (a) a série de densidade de corrente de $843 \mu\text{A cm}^{-2}$ e figura (b) densidade de corrente de $94 \mu\text{A cm}^{-2}$.

A figura 24 (são mostradas as séries temporais para etanol 2 mol L^{-1} para os máximos e mínimos de densidade de corrente estudadas com as respectivas absorbâncias de CO integradas) reafirma que há uma maior concentração superficial de CO quando se parte de maiores concentrações do álcool.

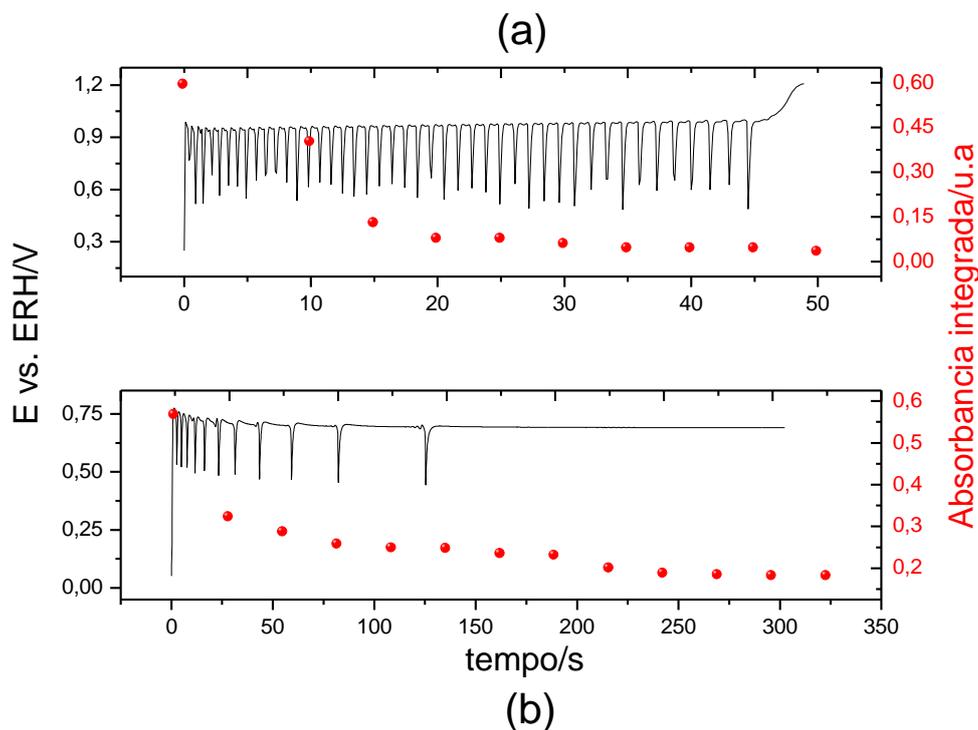


Figura 24 - Séries temporais para eletrodeposição de platina em etanol $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ com as respectivas absorvâncias de CO integradas, sendo a figura (a) a série de densidade de corrente de $1124 \mu\text{A cm}^{-2}$ e figura (b) densidade de corrente de $94 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Uma dificuldade experimental que merece ser destacada é que a amplitude da oscilação sofre variação em experimentos consecutivos. Esta variação pode ser uma limitação da capacidade de aquisição do potenciostato, de forma foi realizado um experimento com tempos de polarização mais curtos, onde mais pontos foram coletados num espaço de tempo menor, de forma a dirimir esta dúvida. Estes resultados (obtidos para três concentrações de etanol) são mostrados na figura 25 (a)-(d), onde podemos inferir que as amplitudes das oscilações se mantêm praticamente constantes durante o decorrer das séries temporais.

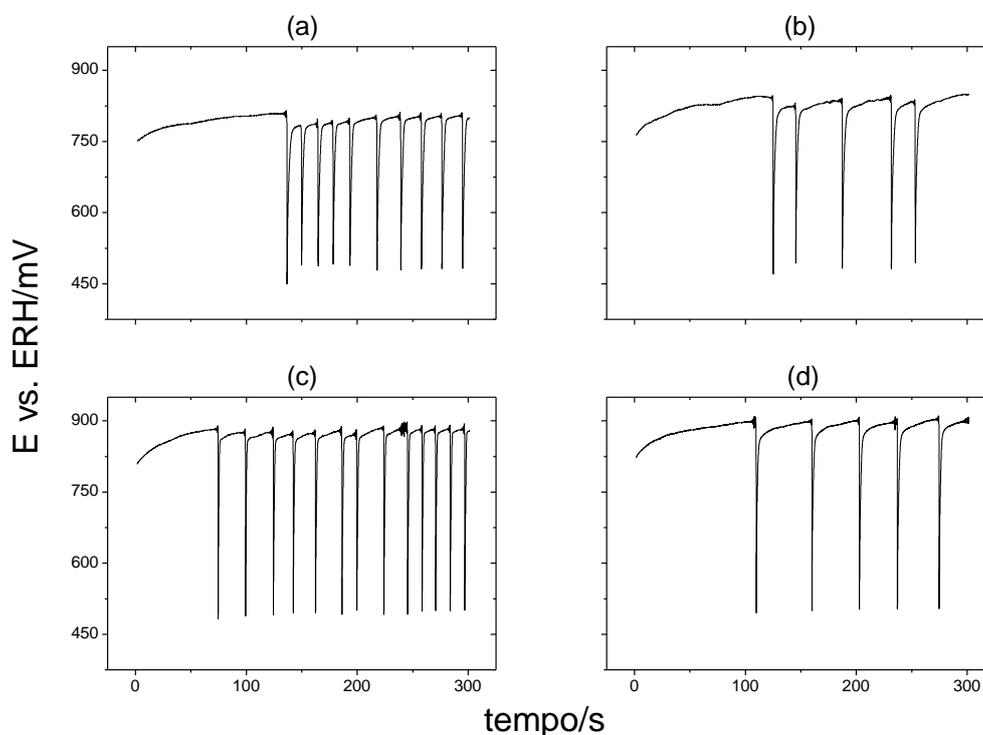


Figura 25 – Séries temporais obtidas para as seguintes condições: (a) Concentração de etanol de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e densidade de corrente de $317 \mu\text{A cm}^{-2}$; (b) etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e densidade de corrente de $529 \mu\text{A cm}^{-2}$; (c) etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e densidade de corrente de $634 \mu\text{A cm}^{-2}$; (d) etanol $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e densidade de corrente de $846 \mu\text{A cm}^{-2}$.

De forma geral, os resultados mostram que a oscilação não se sustenta quando o valor de θ_{CO} atinge um valor mínimo. Estes resultados reforçam o papel crucial da formação do monóxido de carbono nos ciclos de ativação – inibição que caracterizam as séries oscilatórias observadas na presença de etanol.

Para o eletrodepósito de PtRu (60:40) não foram encontradas regiões onde ocorressem instabilidades cinéticas nas concentrações de $0,2$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, o que sugere que, para estas concentrações, θ_{CO} já é inicialmente muito baixo, estando aquém do valor crítico para a ocorrência das oscilações. Entretanto, nas concentrações de 1 e 2 mol L^{-1} foram observadas oscilações



em uma ampla faixa de densidades de corrente. Na figura 26 são mostrados resultados para este catalisador na concentração de etanol de 1 mol L^{-1} nas densidades de corrente de $196 \mu\text{A cm}^{-2}$ (a) e $118 \mu\text{A cm}^{-2}$ (b).

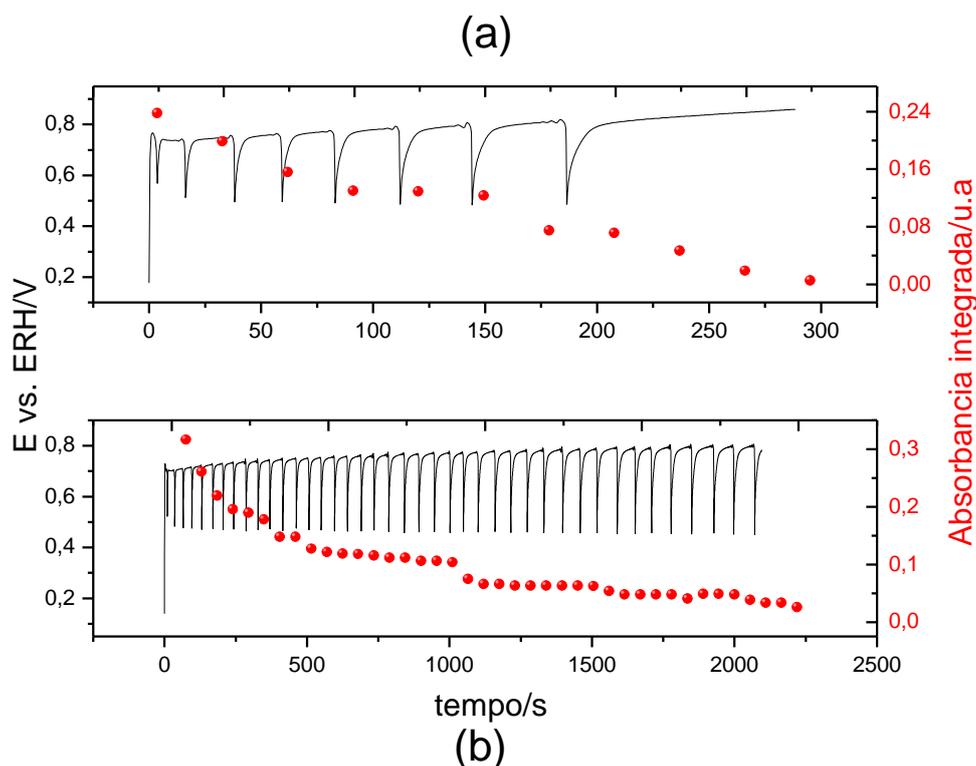
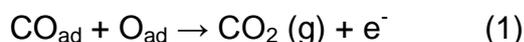


Figura 26 - Séries temporais para eletrodeposição de PtRu (60:40) em etanol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com as respectivas absorvâncias de CO integradas, sendo a figura (a) a série de densidade de corrente de $196 \mu\text{A cm}^{-2}$ e figura (b) densidade de corrente de $118 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Na figura 27, são mostrados os resultados para o mesmo filme na presença de etanol de 2 mol L^{-1} . Em ambos os resultados vemos o mesmo comportamento de decaimento na concentração superficial de CO no decorrer da série temporal. A análise da série de resultados para PtRu mostra que os valores de absorvância são menores do que os apresentados para o filme de platina. A relação entre a natureza das oscilações e θ_{CO} se explica quando



consideramos que a reação de eletrooxidação de CO se dá por um processo do tipo Langmuir-Hinshelwood [13], de acordo com a equação:



Onde “O_{ad}” representa qualquer espécie oxigenada coadsorvida na superfície do catalisador. De acordo com o mecanismo proposto, a máxima velocidade do processo corresponderá à situação em que $\theta_{\text{CO}} = \theta_{\text{O}} = 1/2$. Assim, para baixos recobrimentos de CO (como no caso das menores concentrações de etanol em PtRu) a superfície do eletrodo estará tomada por espécies oxigenadas, o que impede a existência das oscilações.

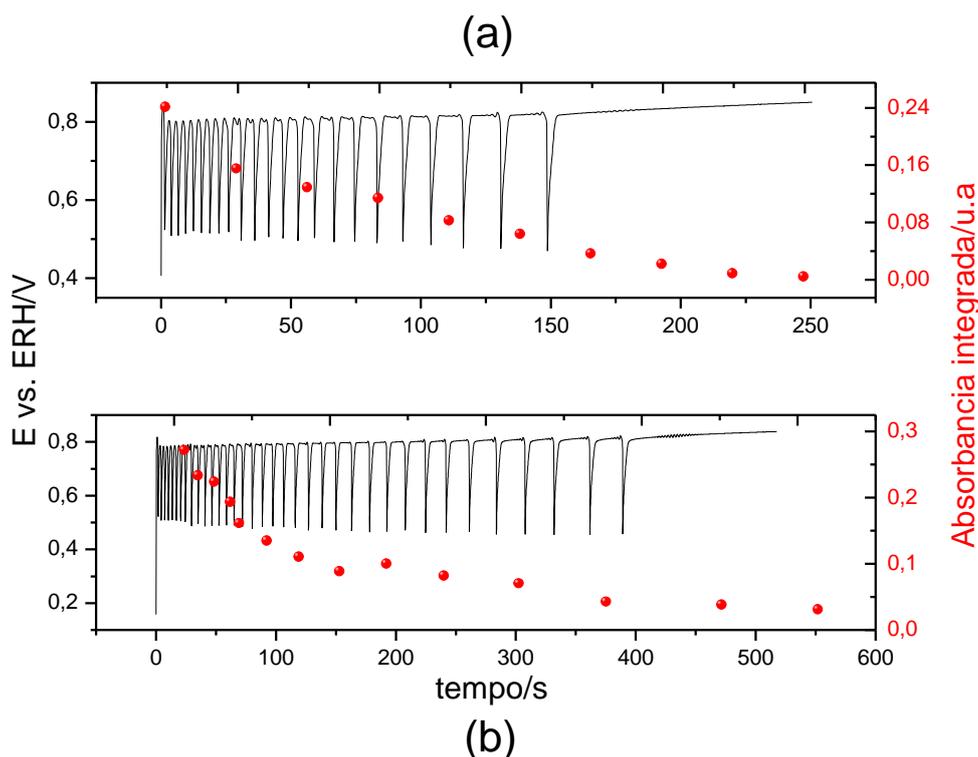


Figura 27 - Séries temporais para eletrodeposição de PtRu (60:40) em etanol 2,0 mol L⁻¹ com as respectivas absorvâncias de CO integradas, sendo a figura (a) a série de densidade de corrente de 294 $\mu\text{A cm}^{-2}$ e figura (b) densidade de corrente de 235 $\mu\text{A cm}^{-2}$.

Por outro lado, valores altos de θ_{CO} (observados para altas concentrações de etanol e em superfícies que tenham menor tendência a



formar óxidos, como é o caso da platina) diminuem o número de sítios disponíveis à troca de carga com a solução (ou com eventuais adsorbatos). Como o sistema está sendo controlado galvanostaticamente, a superfície se vê forçada a deixar fluir uma determinada corrente à custa do aumento do potencial do eletrodo. Ocorre que, quando o potencial se torna alto o suficiente (no ponto mais alto do ciclo oscilatório), espécies oxigenadas começam rapidamente a se adsorver na superfície do eletrodo, liberando os sítios ativos da presença de CO e reiniciando a etapa de inibição catalítica. Este modelo é apresentado de forma pictórica na figura 28.

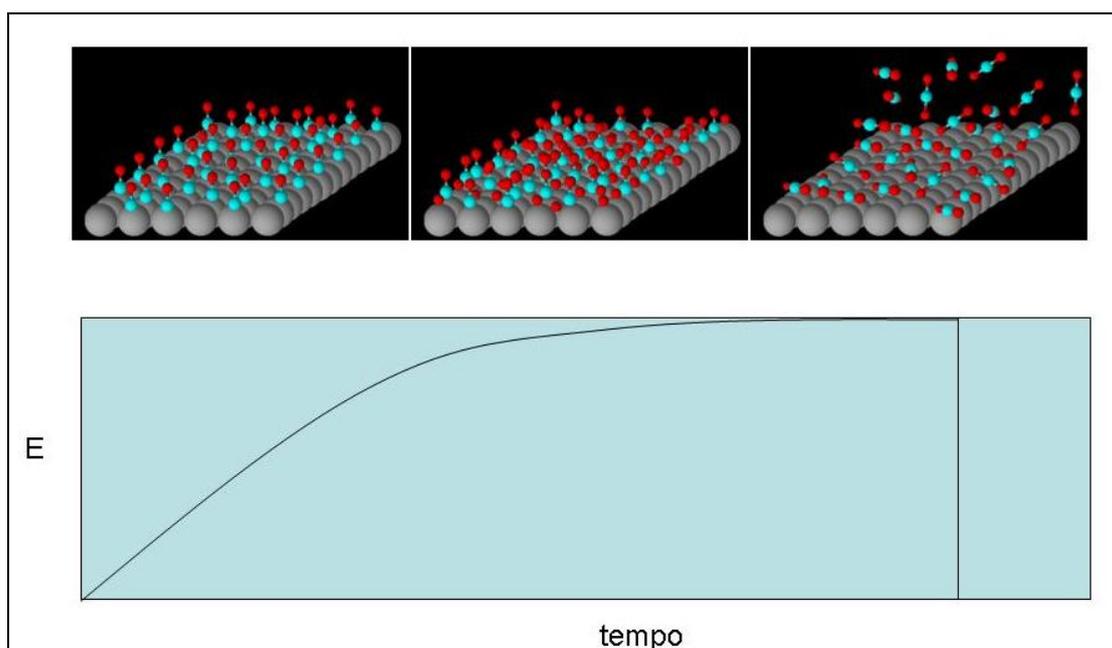


Figura 28- Ilustração do processo de envenenamento gradual de uma superfície inicialmente recoberta por CO. À medida que o processo de recobrimento aumenta, o potencial do eletrodo sobe até atingir um valor crítico, onde acontece o surto de oxidação, que libera a superfície e leva o potencial aos valores iniciais.

4.7. Dinâmica de Curta Escala de Tempo

De acordo com o modelo proposto no item anterior, o recobrimento superficial de CO passará por ciclos que estão diretamente acoplados à



cinética oscilatória de potencial. Assim, uma das formas de dar fundamentação experimental ao modelo é acompanhar o recobrimento superficial de CO durante a ocorrência das oscilações de potencial. Para tanto, foram realizados experimentos de ATR-SEIRAS durante intervalos curtos de tempo, com espectros sendo coletados a intervalos de 300 ms.

Na figura 29 (a)-(b) são apresentados resultados para oscilações de longo período em PtRu (60:40). A sequência (c)-(f) mostra detalhes da série oscilatória em dois intervalos de tempo, com os respectivos números de onda relativos ao CO.

Nota-se um acoplamento entre a frequência vibracional do monóxido de carbono (aqui expressa como número de onda) e o potencial do eletrodo durante as oscilações. Claramente os pontos de mínimo potencial coincidem com uma diminuição do número de onda e os pontos de máximo coincidem com o seu aumento. Isoladamente, os resultados de ATR-SEIRAS indicam que a diminuição da frequência corresponde a uma condição superficial em que há menos repulsão lateral entre moléculas vizinhas de CO. Esta menor repulsão, por sua vez, está relacionada com uma menor população destas moléculas na superfície, o que é esperado quando as moléculas são oxidadas a CO₂. Notavelmente, esta condição coincide muito bem, salvo uma pequena discrepância que pode estar mais associada ao sincronismo entre os experimentos de infravermelho e eletroquímico, com os pontos de mínimo de potencial. Como o parâmetro de controle é a corrente que flui no sistema, estes mínimos de potencial indicam uma reativação da superfície.

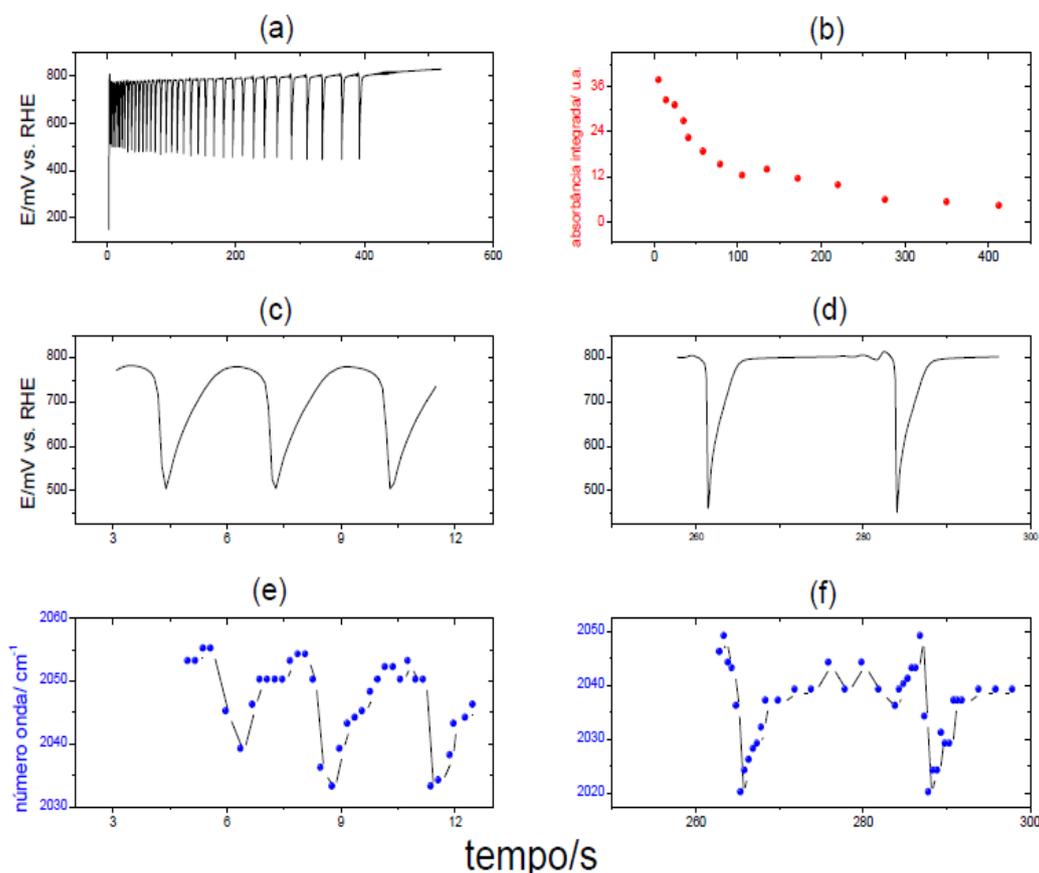


Figura 29 – (a) série temporal para filme de PtRu em etanol 2 mol L⁻¹, (b) Absorbância de CO no decorrer da série temporal, (c) intervalo da série temporal de 2 a 12 segundos (d) intervalo da série de 258 a 296 segundos (e) variação do número de onda no intervalo de tempo mostrado na figura (c) e (f) variação do número de onda para o intervalo de tempo mostrado na figura (d).

O conjunto de resultados apresentados na figura 29 indica uma clara relação entre a população superficial de CO adsorvido e o potencial do eletrodo, além de relacionar à presença de CO à própria existência das oscilações e corroborar o modelo ilustrado na figura 28.

Adicionalmente percebe-se que a intensidade da banda integrada de CO não varia apreciavelmente para intervalos curtos (de poucas oscilações) embora apresente um comportamento de queda ao longo do experimento



(símbolos vermelhos, figura b). Este comportamento sugere que, além de CO, outras espécies se adsorvem na superfície do eletrodo, e competem diretamente pelos mesmos sítios ativos, diminuindo a população de CO com o passar do tempo.

A figura 30 (a) mostra o detalhe da banda de CO para os espectros obtidos no intervalo de tempo de 2 a 12 segundos, cujas absorbâncias foram mostradas na figura anterior. Para fins de visualização, o mesmo conjunto é mostrado no formato de mapa em 3D na figura 30 (b). Das figuras, percebe-se um deslocamento das curvas quando a frequência de vibração diminui em função da diminuição do potencial, permitindo ver com maior clareza como é o comportamento espectroscópico durante os ciclos oscilatórios.

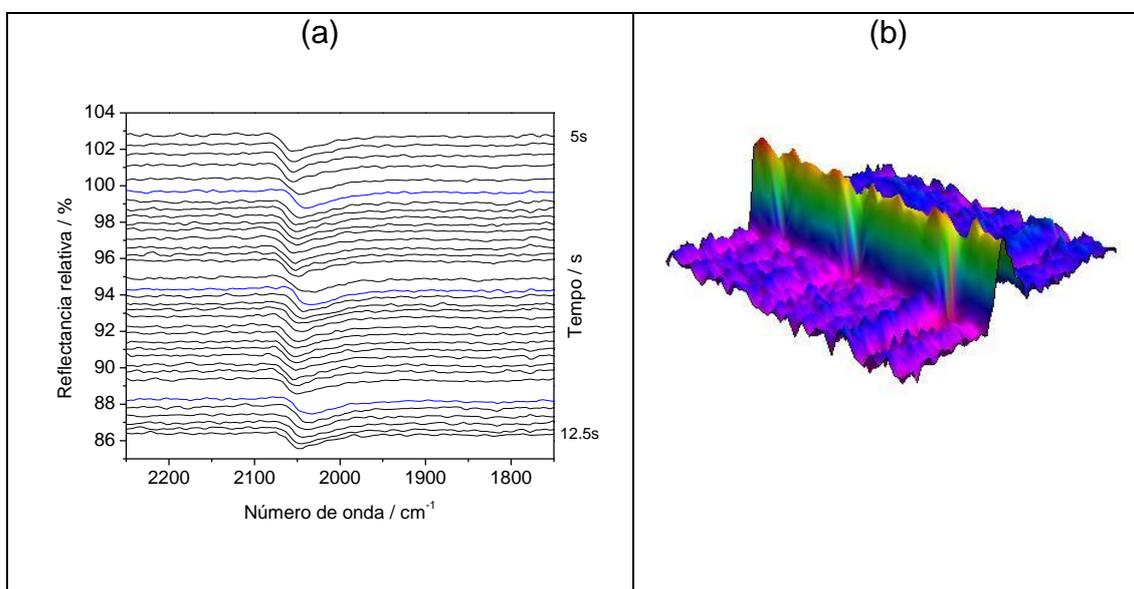


Figura 30 – (a) Série de espectros para o experimento de densidade de corrente de $294 \mu\text{A cm}^{-2}$ mostrado na figura anterior (figura 26 (c) e (e)) e (b) a representação desses espectros no formato de mapa 3D.

Houve uma maior dificuldade para a mesma análise em platina pura, porém, como pode ser visto na figura 31 (a)-(c), observa-se um acoplamento



entre a frequência vibracional do monóxido de carbono (aqui expressa como número de onda) e o potencial do eletrodo durante as oscilações para o depósito de Pt.

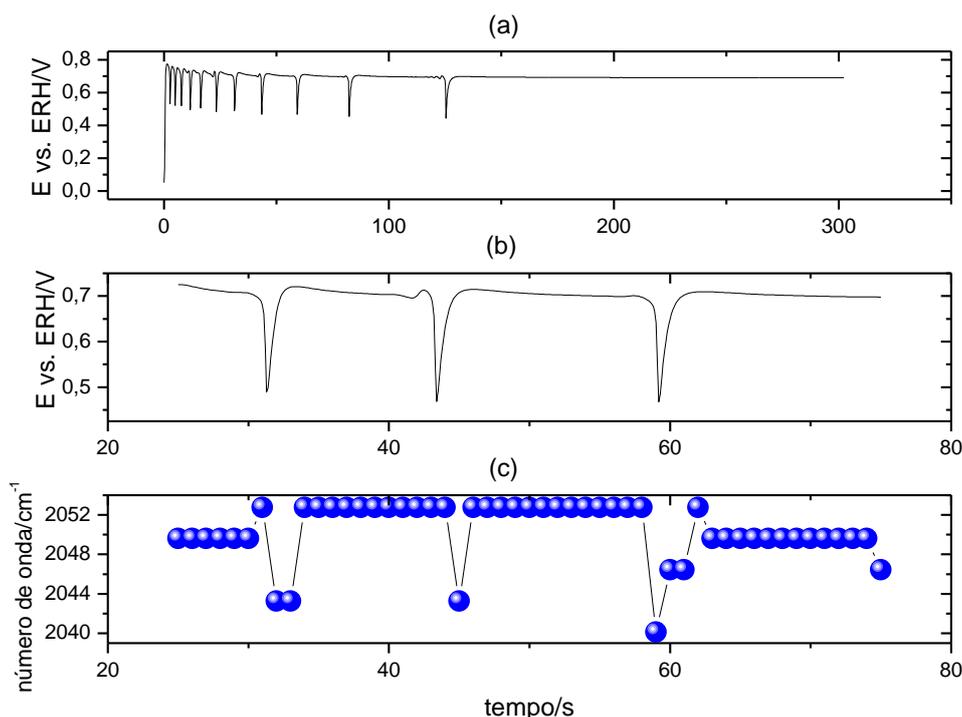


Figura 31- (a) série temporal para filme de platina em etanol 2 mol L^{-1} e densidade de corrente de $94 \mu\text{A cm}^{-2}$, (b) intervalo da série temporal de 25 a 75 segundos (c) variação do número de onda no intervalo de tempo mostrado na figura (b)

Esse pequeno fator complicador se deve a dificuldade da formação do filme de ouro que serve como substrato para os eletrodepósitos. Entretanto, é possível afirmar que o modelo explica bem as oscilações em ambas as superfícies, sendo a principal diferença o fato de que Ru forma espécies oxigenadas a potenciais baixos se comparados aos de Pt, o que explica os menores valores de absorvância integrada de CO para superfícies de PtRu.



4.8. Íon Acetato

Na análise dos dados de ATR-SEIRAS pode se constatar claramente o decaimento no θ_{CO} no decorrer das séries temporais, o que é um indicio da presença de uma espécie competidora por sítios ativos na superfície do catalisador. Na figura 32 são mostrados espectros coletados durante os voltamogramas feitos a 1 mV s^{-1} na presença de etanol $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para os eletrodepósitos de Pt e PtRu. As bandas de CO e Ac^- estão centradas em 2040 e 1450 cm^{-1} , respectivamente. A forma distorcida das bandas de CO, com picos positivos, reflete o comportamento ótico de filmes finos [55]. Outras bandas a serem destacadas são as centradas e 1715 e 1640 cm^{-1} (devido a grupos carbonila de acetaldeído e acido acético[56]).

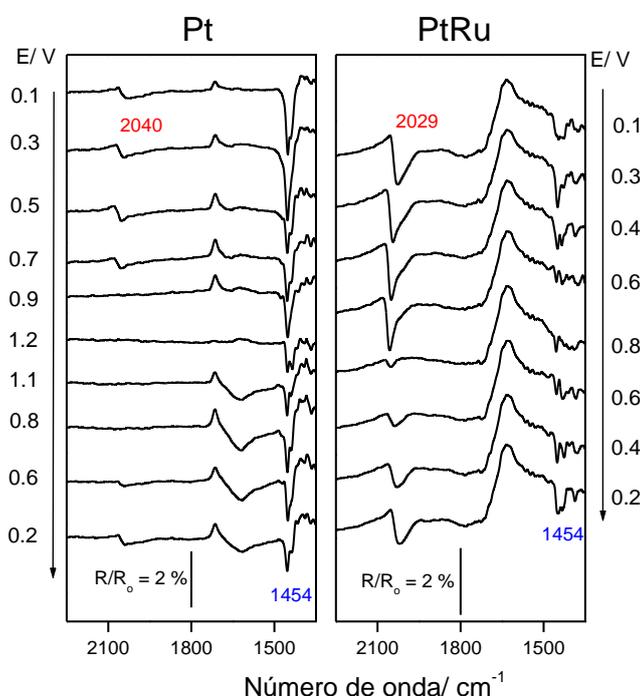


Figura 32 – Espectros de ATR-SEIRAS obtidos para alguns potenciais, indicados na figura, em etanol $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ + $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para eletrodepósitos de Pt. Os espectros de referência foram coletados a $1,40 \text{ V}$ para Pt e $0,8 \text{ V}$ para PtRu, $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.



Para melhor entendimento do comportamento do comportamento do íon acetato durante as voltametrias cíclicas, na figura 33 são mostradas as absorvâncias integradas em função do potencial para as bandas de CO e Ac^- retiradas da figura 32. Os respectivos voltamogramas são mostrados para fins de comparação. Para Pt (seqüência A-C), CO e Ac^- já estão presentes em 0,1 V. Com aumento do potencial, a banda de CO se desenvolve até cerca de 0,6 V. Para maiores potenciais, esta banda experimenta uma forte queda devido ao seu consumo para a produção de CO_2 (não apresentados). Em contrapartida, a oxidação de CO adsorvido muda para potenciais menos positivos quando PtRu é usado (figura 33 f), como pode ser visto nos potenciais iniciais. Esta diferença pode ser interpretada com base na relativa facilidade de Ru fornecer espécies oxigenadas em potenciais consideravelmente menores do que os observados para Pt pura, antecipando a formação de CO_2 [17,57]. Durante a varredura inversa, a banda de CO é recuperada para ambas as superfícies.

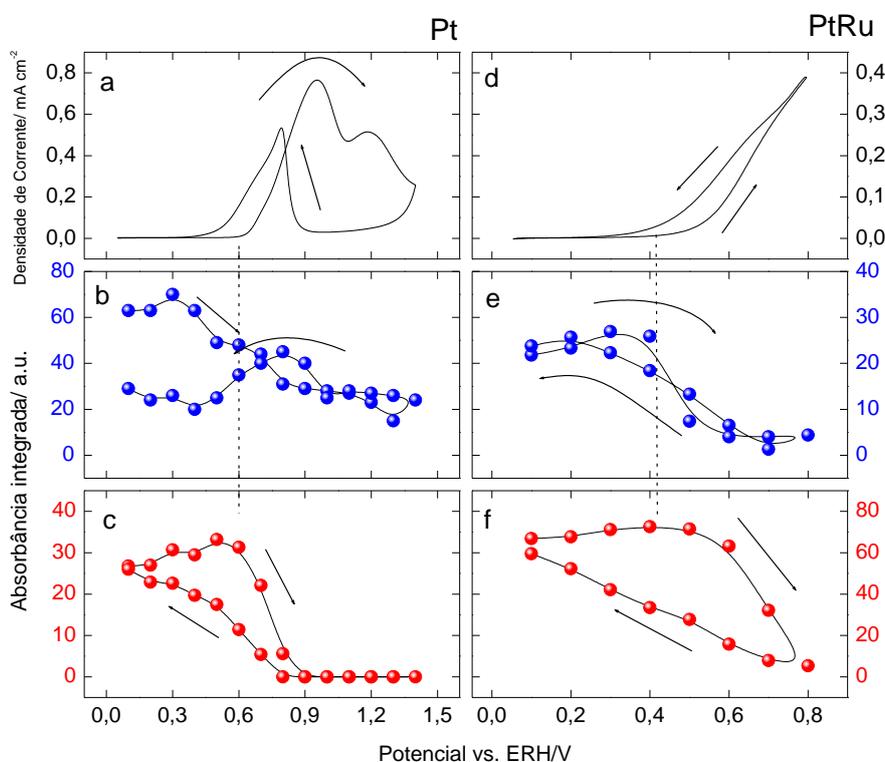


Figura 33 – Voltamogramas cíclicos obtidos nas mesmas condições descritas na figura 1 para (a) e (d) eletrodeposição de Pt e PtRu, respectivamente. O lado esquerdo da figura: absorvância integrada para (b) Ac⁻ (círculos azuis) e (c) CO (círculos vermelhos) como função do potencial para depósito de Pt. Os correspondentes sinais para PtRu são mostrados no lado direito, sequência e-f.

As bandas de Ac⁻ (sobreposição de duas bandas [56]) mostram um comportamento semelhante com o potencial. Ou seja, eles já estão presentes em 0,1 V e apresentam um máximo em potenciais a ~ 0,4 V. Para potenciais acima de 0,4 a banda mostra uma diminuição contínua, atingindo o seu valor mínimo nos respectivos potenciais de vértice (1,4 e 0,8 V para a Pt e PtRu, respectivamente). Este comportamento é semelhante ao observado por Shao e Adzic para o sistema Pt-etanol [58], embora diferenças qualitativas possam ser observadas ao longo de toda a varredura de potencial, provavelmente pela

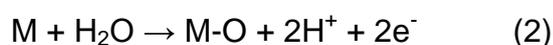


maior concentração de etanol utilizada no presente caso.

Levando em consideração que as áreas eletroativas, determinadas pelos experimentos de remoção oxidativa de CO, são similares (53,4 cm² para Pt e 51,0 cm² para PtRu), pode-se comparar diretamente a variação do recobrimento do íon acetato para ambos os filmes, o que mostra que na presença de eletrodepósitos de PtRu, a adsorção do íon é relativamente inibida se comparada a Pt.

Uma vez que a adsorção de Ac⁻ é dominante sobre Pt, impedirá a adsorção de etanol, provocando assim uma inibição da formação de CO₂. Para PtRu, a adsorção de Ac⁻ parece mais fraca, o que pode, em última instância, permitir que CO seja consumido (e portanto, CO₂ seja formado) a maiores velocidades. A altos potenciais, é provável que água adsorvida (ou seus fragmentos) desloquem Ac⁻ adsorvido e oxidem CO, permitindo uma oxidação adicional de etanol e explicando a sutil elevação das correntes mostradas nas figuras 2a e 2d.

Esse fato pode explicar a maior atividade dos depósitos de PtRu quando comparados a Pt [17]. Outro aspecto que deve ser considerado é a maior facilidade na formação de óxidos superficiais em Ru, devido ao seu caráter oxofílico, que permite a formação de óxidos a potenciais inferiores ao requeridos para Pt [59]. O mecanismo de formação de óxidos superficiais é ilustrado pela reação genérica mostrada abaixo:





Podemos ver pela reação apresentada que se pode ter uma mudança de pH nas proximidades do eletrodo, fato que já é conhecido, por ser utilizado na construção de sensores baseados em Ru [60]. No presente caso, esta mudança de pH poderia afetar o equilíbrio acetato/ácido acético, deslocando-o no sentido da formação de ácido acético em depósitos que contenham Ru. O deslocamento do equilíbrio para a forma protonada diminuiria a população de Ac^- em superfícies de PtRu, diminuindo a sua adsorção e explicando a maior atividade de eletrodepósitos de PtRu quando comparados a Pt.



5. CONCLUSÕES

- Foram observadas instabilidades cinéticas em eletrodepósitos de PtRu em diversas proporções;
- Para todos os eletrodepósitos estudados (platina pura e PtRu) o recobrimento superficial de CO diminui com o decorrer das séries temporais;
- Experimentos de ATR-SEIRAS permitiram a constatação do acoplamento entre a frequência de vibração da banda de CO e o estado oscilatório, o que comprova que a alternância de estados de envenenamento e ativação tem um papel fundamental na presença de uma cinética oscilatória;
- A rugosidade dos eletrodepósitos parece influenciar as características do estado oscilatório, onde se pôde constatar que existe uma faixa de rugosidade ideal para que ocorram instabilidades cinéticas sustentáveis e reprodutíveis, entre 1 e 2 minutos;
- Para tempos de depósito muito curtos a camada depositada é tão fina que o substrato parece interferir nas oscilações, conferindo menor reprodutibilidade aos resultados, além de dificultar o estabelecimento das composições reais;
- Para depósitos muito espessos longos tempos de depósito a rugosidade se torna tão alta ao ponto de que espécies que competem com CO por sítios ativos se adsorverem e interferirem negativamente nos ciclos oscilatório, assim não se observando instabilidades cinéticas para tempos de depósito muito longos.
- Existem outros adsorvatos além de CO que competem com este por sítios ativos;
- Acetato parece ser um desses adsorvatos;



- Para PtRu a adsorção de acetato é parcialmente inibida, o que pode ser uma explicação para a maior atividade catalítica de PtRu quando comparado a platina pura.



6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Laughton, M. A., Engineering Science and Education Journal, **2002**, 11, 7.
- [2] Cook, B., Engineering Science and Education Journal, **2002**, 11, 205.
- [3] Steele, B. C. H., Heinzl, A., Nature, **2001**, 414, 345.
- [4] Pohlmann, L., Neher, G., Tributsch, H., J. Phys. Chem., **2001**, 414, 345.
- [5] Srinivasan, S., Mosdale, R., Estevens, P., Yang, C., Annu. Rev. Energy Environ., **1999**, 24, 281.
- [6] Atkins, P., Paula, J. Physical Chemistry, 8th ed. New York: Oxford, 2006, cap. 23, 24 e 25.
- [7] Mortimer, R. G. Physical Chemistry, 3th ed. Burlington: Elsevier, 2008, cap. 13.
- [8] Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, 3th ed. Weinheim, 2003, cap. 1, 5, 6, 7 e 8.
- [9] Winterbottom, W. L. Surf. Sci., **1973**, 36, 205.
- [10] Winterbottom, W. L. Surf. Sci., **1973**, 37, 195.
- [11] Nishiyama, Y., Wise, H. J. Catal., **1973**, 32, 50.
- [12] Eigenberger, G., Chem. Eng. Sci., **1978**, 33, 1255.
- [13] Camara, G. A., Iwasita, T. J. Electroanal. Chem, **2005**, 578, 305.
- [14] Farias, M. J. S., Camara, G. A.; Tanaka, A. A. J. Solid State Electrochem., **2007**, 11, 1465.
- [15] Giz, M. J., Camara, G. A. J. Electroanal. Chem., **2009**, 625, 117.
- [16] Giz, M. J., Camara, G. A., Maia, G., Electrochem. Commun., **2009**, 11, 1586.



- [17] Camara, G. A., Lima, R. B., Iwasita, T., J. Electroanal. Chem., **2005**, 585, 128.
- [18] Krischer, K., Varela, H., Oscillations and Other Dynamic Instabilities. In: Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications. Eds.: W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger. V.2, part 6, John Wiley & Sons, Chichester, 2003.
- [19] Krischer, K. J. Electroanal. Chem. 2001, 501, 1.
- [20] Treindl, L., Hemmingsen, T., Ruoff, P., Chem. Phys. Lett., **1997**, 269, 263.
- [21] Hunt, K. L. C., Hunt, P. M., Ross, J., Annu. Rev. Phys. Chem. **1990**, 41:409
- [22] Mazouz, N., Krischer, K., J. Phys. Chem. B **2000**, 104, 6081.
- [23] Krischer, K., Nonlinear Dynamics in Electrochemical Systems. In: Advances in Electrochemical Science and Engineering, Ed.: Richard C. Alkire. V. 8, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
- [24] Batista, B. C., Varela, H., J. Phys. Chem. C, **2010**, 114, 18494.
- [25] Karantonis, A., Koutsaftis, D., Kouloumbi, N., Chem. Phys. Lett., **2006**, 422, 78.
- [26] Sitta, E., Nascimento, M. A., Varela, H., Phys. Chem. Chem. Phys., **2010**, 12, 15195.
- [27] Okamoto, H., Tanaka, N., Naito, M., J. Phys. Chem. A, **1997**, 101, 8480.
- [28] Christoph, J., Eiswirth, M., Chaos, **2002**, 1, 215.
- [29] Epstein, I. R., Pojman, J. A., Steinbock, O., Chaos, **2006**, 16, 037101.
- [30] Schell, M., Albahadily, F. N., Safar, J., Xu, Y., J. Phys. Chem. **1989**, 93, 4806.



- [31] Halley, J. D., Winkler, D. A., *Aus. J. Chem.* **2006**, 59, 849.
- [32] Lee, J., Eickes, C., Eiswirth, M., Ertl, G., *Electrochim. Acta*, **2002**, 47, 2297.
- [33] Krischer, K., Mazouz, N., Grauel, P., *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2001**, 40, 850.
- [34] Martins, A. L., Batista, B. C., Sitta, E., Varela, H., *J. Braz. Chem. Soc.*, **2008**, 4, 679.
- [35] Siegmeier, J., Baba, N., Krischer, K., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 13481.
- [36] Bonnefont, A., Morschl, R., Bauer, P., Krischer, K., *Electrochim. Acta*, **2009**, 55, 410.
- [37] Chen, Y. X., Heinen, M., Jusys, Z., Behm, R. J., *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2006**, 45, 981.
- [38] Schell, M., Xu, Y., Zdraveski, Z., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 18962.
- [39] Strasser, P., Eiswirth, M., Koper, M. T. M., *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 478, 50.
- [40] Xu, Y., Amini, A., Schell, M., *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 398, 95.
- [41] Xu, Y., Zdraveski, Z., Schell, M., *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 247, 589.
- [42] Krischer, K., Eiswirth, M., Ertl, G., *J. Chem. Phys.*, **1992**, 12, 9161.
- [43] Okamoto, H., Tanaka, N., Naito, M., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 248, 289.
- [44] Imbihl, R., *Surf. Sci.*, **2009**, 603, 1671.
- [45] Ertl, G., *Science*, **1991**, 254, 1750.
- [46] Morschl, R., Bolten, J., Bonnefont, A., Krischer, K., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 26, 9548.
- [47] Krausa, M., Vielstich, W., *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 399, 7.
- [48] Nagao, R., Sitta, E., Varela, H., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 22262.



- [49] Bonnefont, A., Varela, H., Krischer, K., J. Phys. Chem. B, **2005**, 109, 3408.
- [50] Orlik, M., Gorzkowski, M. T., J. Electroanal. Chem., **2008**, 617, 64.
- [51] Carbonio, E. A., Nagao, R., Gonzalez, E. R., Varela, H., Phys. Chem. Chem. Phys., **2009**, 11, 665.
- [52] Glajchman, P., Wordell, D. H., Giz, M. J., Camara, G. A., J. Power Sources, **2010**, 195, 7221.
- [53] Schwarzacher, W., J. Phys.: Condens. Matter, **2004**, 16, R859.
- [54] Iwasita, T., Hoster, H., John-Anacker, A., Lin, W. F., Vielstich, W., Langmuir **2000**, 16, 522.
- [55] Orts, J. M., Gómez, R., Feliu, J. M., Aldaz, A., Clavilier, J., Electrochim. Acta, **1994**, 39, 1519.
- [56] Colmati, F., Tremiliosi-Filho, G., Gonzalez, E. R., Berná, A., Herrero, E., Feliu, J. M., Faraday Discuss., **2008**, 140, 379.
- [57] Iwasita, T., J. Brazil. Chem. Soc., **2002**, 13, 401.
- [58] Shao, M. H., Adzic, R. R., Electrochim. Acta, **2005**, 50, 2415.
- [59] O.A. Petrii, J. Solid State Electrochem. 12 (2008) 609-642.
- [60] Liao, Y. H., Chou, J. C., Sensor. Actuat. B-Chem., 2008, 128, 603.