



Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

**Adsorção e oxidação eletrocatalítica do monóxido de carbono em superfícies
de platina atômicamente bem-orientadas**

Tese de Doutorado

Autor:

Manuel de Jesus Santiago Farias

São Carlos - SP, fevereiro de 2011.

Manuel de Jesus Santiago Farias

Adsorção e oxidação eletrocatalítica do monóxido de carbono em superfícies de platina atômicamente bem-orientadas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de doutor em ciências.

Área de concentração: Físico-Química.

Supervisor de Tese:

Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho (Universidade de São Paulo - Brasil)

São Carlos - SP, fevereiro de 2011.

O autor autoriza a reprodução ou divulgação parcial ou total deste texto, para fins de discussão, crítica ou ampliação de pesquisa, por quaisquer que sejam os meios de informação, contanto que a presente fonte original seja citada.

Ficha de catalogação

Farias, Manuel de Jesus Santiago

Título: Adsorção e oxidação eletrocatalítica do monóxido de carbono em superfícies de platina atômicamente bem-orientadas.

Manuel de Jesus Santiago Farias - São Carlos (SP), USP - IQSC, 2011.
160 folhas.

Supervisor de Tese:

Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho (Universidade de São Paulo - Brasil)

Colaborador:

Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 2011.

1. Adsorção do CO; 2. Pré-oxidação do CO; 3. Platina; 4. *Stepped surface*; 5. Electrocatalise; 6. Mecanismo Langmuir-Hinshelwood; 7. Nucleação e Crescimento.

CDU - ?

Adsorção e oxidação eletrocatalítica do monóxido de carbono em superfícies de platina atômicamente bem-orientadas

Manuel de Jesus Santiago Farias

Defesa: 10/02/2011

Banca examinadora:

Germano Tremiliosi Filho (Orientador) IQSC/USP

Fábio Henrique Barros de Lima IQSC/USP

Elisete Aparecida Batista IQ/UNESP

Auro Atsushi Tanaka DQ/UFMA

Mauro Coelho dos Santos CCNH/UFABC

Dedicada

Às crianças, que não se intimidam em demonstrar suas insatisfações na falta de ação nos atos simples de recusa a tudo que afronta seus mundos de ação, paixão e liberdade.

Agradecimentos

As discussões que mantive com meus amigos, especialmente entre os anos 2.008-2.010, contribuíram muito para o amadurecimento de muitos dos conteúdos tratados aqui. De fato, a realização deste estudo contou com importantes contribuições de pessoas e intercâmbio entre instituições, dentro e fora do Brasil. Falarei, sobretudo daquelas que me ajudaram mais de perto.

Sou sensivelmente grato ao Prof^o Germano Tremiliosi-Filho (USP) pela gentil aceitação de supervisão de estudo de doutorado, especialmente pelo interesse de colaboração com cientistas da Universidad de Alicante (Espanha), o que permitiu a minha ida para o Instituto de Eletroquímica daquela universidade para a realização de uma importante parte experimental da presente investigação de doutorado. Gostaria de ressaltar que inicialmente recebi acolhimento do Prof^o Francisco C. Nart (USP) para supervisão de doutoramento, contato esse que pouco durou - apenas 2 meses - em razão do acidental falecimento dele, tempo a partir do qual, sentidamente, passei a receber supervisão do Prof^o Germano.

A realização do presente estudo foi possível contando com uma bolsa de estudos concedida pelo Conselho Nacional de Pesquisa Científica (CNPq) no Brasil e outra concedida pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), quando eu estava na Espanha. Assim, uma parte experimental deste estudo foi realizada no Instituto de Eletroquímica da Universidad de Alicante (Espanha). Por conseguinte, pelos valiosos empenhos em discutir comigo assuntos técnicos deste trabalho, da Universidad de Alicante, são atribuídos créditos sinceros aos Prof^o Henrique R. Herrero e o Prof^o Juan M. Feliu.

Gostaria de expressar sinceros agradecimentos ao Prof^o Auro A. Tanaka (DQ - UFMA), pelas valorosas contribuições científicas e correções gramaticais dos meus manuscritos na língua inglesa. À parte devo também me lembrar do amigo, o eminente físico, Prof^o Sérgio Mascarenhas (USP - Instituto de Estudos Avançados em São Carlos - SP) pelos agradáveis encontros de improvisos, ocasiões em que sempre eram abordados assuntos de interesses específicos e também gerais relativos à ciência. Sérgio Mascarenhas foi o primeiro voluntário amigo intelectual e pessoal que tive na cidade de São Carlos...

Explicito o amigo Jaldyr de Jesus G. Varela Jr. (DQ - UFMA), com quem além de discussões técnicas e não-técnicas interessantes, discuti preocupações de algumas dificuldades de estada na cidade de São Carlos - SP, e com quem venho tomando interessantes discussões desde a minha iniciação científica na UFMA. Aos amigos Adilson Luís P. Silva, Daniel A. Cantani, Jairo A. Borges, Maycon S. Lima, Emerson P. Boscheto e Melke A. Nascimento, os quais freqüentemente me ajudaram em discussões técnicas. Sou sensivelmente grato à Quésia Guedes da Silva, que carinhosa e gentilmente ainda cuidara dos meus poucos bens (livros, CD's e DVD's) durante a minha estada em Alicante (Espanha), adicionalmente o que me faz muito agradecido. À amiga Sílvia Cunha, adicionalmente pelo valioso senso de ajuda que ela tem diretamente me dedicado com as leituras de manuscritos meus. Cada uma dessas pessoas, de diferentes maneiras, ajudou-me.

De um modo geral, sou sinceramente sensível às pessoas que têm contribuído de diferentes maneiras, seja me mostrando, com críticas sinceras, enganos ou compartilhando comigo um sentimento de solidariedade de preocupações. Para algumas dessas pessoas, eu gozo de um

privilégio de lhes ser companheiro e me reservo a retribuir carinho e cuidado que me foram dedicados... É assim que, mesmo pouco estando pessoalmente presentes comigo e sem direta contribuição intelectual (positiva), meus pais (o Sr. José Honório Cantanheide Farias e a S^{ra}. Maria de Lourdes Santiago Farias) e meus irmãos (que são um total de nove!) compartilham comigo um sentimento de co-autoria...

E a natureza, de fato, obedece às prescrições do nosso intelecto ou é o contrário?

Índices de assuntos	Página
Resumo	xi
Abstract	xii
Nomenclatura	xii

Capítulo 1

1. Preâmbulo	1
Adsorção e eletrocatalise da oxidação do monóxido de carbono	1

Capítulo 2

2. Objetivos	4
Objetivos gerais	4
Objetivos específicos	4

Capítulo 3

3. Análises de resultados da literatura e conceitos	5
Notações para superfícies monocristalinas e super-estruturas bidimensionais	5
Conceitos em eletrocatalise	6
O termo espectroeletroquímica	9
O efeito do potencial nas frequências vibracionais e simetrias de adsorção do CO	9
Regras de seleções em superfície	16
Magnitude de banda	21
Sobre a difusão e a interconversão de simetria do monóxido de carbono adsorvido	23
Aspectos eletroquímicos sobre a adsorção do monóxido de carbono	27
Sobre a interação da água com a interface eletrificada	31
Mecanismos e cinéticas da reação de eletrocatalise da oxidação do CO	35

Capítulo 4

4. Método Experimental: procedimentos e técnicas	41
Procedimentos químicos de limpeza das peças de vidro	41
Tratamento térmico das superfícies dos monocristais: <i>flame annealing</i>	41
Meias-células eletroquímica e espectroeletroquímica e eletrodos	42
Reagentes e solução eletrolítica	42
Condições experimentais de trabalho	42
Equipamentos	43
Técnicas experimentais	43
<i>Voltametria cíclica e cronoamperometria</i>	43
<i>Espectroeletroquímica de FTIR in situ</i>	44
Reprodutibilidade	48

Capítulo 5

5. Resultados experimentais e interpretações	50
5.1. Voltamogramas cíclicos de monocristais de platina	50
5.2. Sobre a ocupação não preferencial e eletrooxidação do CO em baixos recobrimentos nas superfícies escalonadas de platina	55
Breve introdução ao tema	55

Voltamogramas cíclicos dos monocristais	56
A adsorção do CO e a respectiva ocupação dos sítios	57
A adsorção do CO na ausência de polarização externamente aplicada	61
Sítios liberados durante a eletrooxidação do CO em baixo recobrimento	61
Discussão	63
Considerações Finais	67
5.3. Mobilidade do CO adsorvido em Pt(111) em processo de eletrooxidação	68
Stripping de CO na superfície Pt(111)	68
Stripping de CO por sucessivos pequenos saltos de potenciais	69
Stripping de CO por salto potencial de 0,05 para 0,60 V	71
Transformação entre super-estruturas $p(2 \times 2) - 3\text{CO} \rightarrow (\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23,4^\circ - 13\text{CO}$	75
Acoplamento entre dipolos, formação de ilhas compactas e mobilidade do CO em Pt(111)	75
Proposta de um mecanismo para a mudança do CO em sítios (111) sob eletrooxidação	80
Efeitos decorrentes da formação de ilhas	83
Dependência da frequência com o potencial: análise de resultados da literatura	85
Considerações Finais	86
5.4. Sobre as condições experimentais de produção da pré-oxidação do CO	88
Eletrooxidação de monocamada de CO em diferentes velocidades de varreduras	88
<i>Superfície Pt(111)</i>	88
<i>Superfície Pt(13 13 12)</i>	89
<i>Superfície Pt(776)</i>	91
<i>Superfície Pt(554)</i>	92
<i>Superfície Pt(110)</i>	93
Superfície Pt(111) com defeitos propositais	94
Sítios desocupados durante a pré-eletrooxidação	95
Stripping de CO na presença de CO dissolvido	97
<i>Superfície Pt(111)</i>	97
<i>Superfície Pt(13 13 12)</i>	98
<i>Superfície Pt(13 13 12) com CO traço em solução e diferentes velocidades de varreduras</i>	99
<i>Superfície Pt(776)</i>	100
<i>Superfície Pt(776) com CO traço em solução e diferentes velocidades de varreduras</i>	101
<i>Superfície Pt(554)</i>	102
Diferentes potenciais de adsorção de CO	102
Grau de recobrimento e equilíbrio entre moléculas de CO adsorvidas e dissolvidas	103
Sobre a produção da pré-oxidação do CO	104
Considerações Finais	106
5.5. Sobre o mecanismo da eletrocatalise da oxidação de monocamada de CO	107
Sobre o potencial de início da oxidação do CO	107
Experiências potenciostáticas	108
<i>Superfície Pt(111): salto único de potencial</i>	108
<i>Superfície Pt(111): duplo salto de potencial com pré-pulso</i>	109
<i>Superfícies Pt(10 10 9) e Pt(554): duplo salto de potenciais</i>	113
Sobre o mecanismo de stripping da eletrooxidação do CO	116
Aspecto global dos passos da eletrooxidação do CO	119

Considerações Finais	121
6. Pontuais destaques de contribuições do presente estudo para a compreensão da eletrocatalise da oxidação do CO	122
Referências bibliográficas	123

Resumo

Farias, M.J.S. **Adsorção e oxidação eletrocatalítica do monóxido de carbono em superfícies de platina atômicamente bem-orientadas.**

O presente trabalho apresenta um estudo sistemático sobre a adsorção e a eletrooxidação do CO sobre eletrodos monocristalinos de platina. A partir da análise das intensidades das bandas integradas e das frequências do Pt(111)-CO, apresenta-se uma interpretação dos efeitos de acoplamento dipolo-dipolo e de interconversão do CO_{ads} . Assim, sobre a Pt(111) os espectros de FTIR *in situ* mostram que o aumento na razão da intensidade das bandas integradas $\mathbf{A}_{\text{CO}^{\text{B}}}/\mathbf{A}_{\text{CO}^{\text{L}}}$ e nas frequências do $\nu_{\text{CO}^{\text{B}}}$ quando $\theta_{\text{CO}_{\text{total}}}$ diminui é devido à redução do acoplamento dipolo-dipolo entre as moléculas do CO em diferentes sítios e, adicionalmente, à interconversão das formas inclinadas dos CO^{L} e CO^{B} para a forma do CO^{B} . No sentido de explicar esta interconversão, propomos um mecanismo baseado nas interações dos orbitais de fronteira do CO e do metal, associado com a retrodoação de elétrons. Nesse modelo, os deslocamentos das formas inclinadas do CO^{L} e do CO^{B} em direção à forma do CO^{B} são favoráveis provavelmente porque a retrodoação de elétrons, $\text{Pt}_d \rightarrow \text{CO}_{2\pi^*}$ (LUMO), aumenta quando $\theta_{\text{CO}_{\text{total}}}$ diminui. Experimentos potencioestáticos sugerem que a cinética de nucleação e crescimento é o melhor modelo para descrever a eletrooxidação do CO. Propomos que no potencial de oxidação, $E_{\text{CO}_{\text{oxi}}}$, pode existir uma via muito rápida de formação dos precursores oxigenados e que este pode lateralmente colidir com as ilhas de CO, impedindo que ocorra a dissipação das ilhas do CO_{ads} no potencial de oxidação, $E_{\text{CO}_{\text{oxi}}}$. Apresentamos a evolução do crescimento e da oxidação de sub-monocamada de CO sobre monocristais de platina facetados. Em baixo grau de recobrimento do CO foi observado que a adsorção dessa molécula ocorre sem ocupação preferencial de sítios quinas ou terraças. Assim, sugerimos que a adsorção é um processo randômico e que depois que as moléculas do CO são adsorvidas estas não apresentam apreciáveis deslocamentos a partir de CO-(111) em direção aos sítios CO-(110). Isto significa que depois da adsorção, as moléculas do CO têm um longo tempo de residência ou que apresentam um coeficiente de difusão muito baixo. Mas, para alto grau de recobrimento por CO, os resultados mostram que é possível que laterais interações desempenham importantes papéis na distribuição de ocupação dos sítios e observamos que durante a eletrooxidação, são liberados simultaneamente sítios quinas e sítios terraços. Quanto à pré-oxidação, foi observado que quatro condições experimentais precisam ser satisfeitas para que ela ocorra sobre os monocristais de platina: (i) alto grau de recobrimento por CO; (ii) que a superfície onde ocorre a oxidação do CO tenha defeitos, como sítios quinas (110); (iii) que a camada do CO seja formada sob potenciais mais negativos do que o potencial de carga total zero do metal; (iv) e que exista pequena quantidade de CO dissolvido. As condições (i) e (ii) precisam ser satisfeitas simultaneamente para promover a pré-oxidação do CO; as condições (iii) e (iv) essencialmente contribuem correspondendo à condição (i). Observamos que a magnitude do pre-pico aumenta com o aumento do grau de recobrimento por CO. Então, isto pode ser indicativo que a pré-oxidação não tem relação com a difusão do CO em superfície porque o aumento do grau de recobrimento reduz a probabilidade de difusão em superfície. O modelo de ilhas comprimidas parece ser mais apropriado para descrever a pré-oxidação do CO.

Palavras-chaves: 1. Adsorção do CO; 2. Pré-oxidação do CO; 3. Platina; 4. *Stepped surface*; 5. Electrocatálise; 6. Mecanismo Langmuir-Hinshelwood; 7. Nucleação e Crescimento.

Abstract

Farias, M.J.S. **Adsorption and electrocatalytic oxidation of carbon monoxide at atomically well ordered platinum surfaces.**

This work presents a systematic study on the CO adsorption and its oxidation at platinum single crystal electrodes. From analysis of integrated band intensity and band frequency position of the Pt(111)-CO interface in acid, it is presented an interpretation of the dipole-dipole coupling effect and surface site inter-conversions of CO_{ads} . Thus, on Pt(111), *in situ* FTIR data show that the increase in both ratio integrated band intensity $\mathbf{A}_{\text{CO}^{\text{B}}}/\mathbf{A}_{\text{CO}^{\text{L}}}$ and frequency of $\nu_{\text{CO}^{\text{B}}}$ when $\theta_{\text{CO}_{\text{total}}}$ reduces it is indicative of reduce in dipole-dipole coupling interactions between CO molecules in different surface active sites and a mechanism where the tilted CO^{L} and CO^{B} in CO pressed adlayer displace or inter-convert in favor of increase of CO^{B} concentration. In order to explain that CO interconversion, we propose a mechanism based in frontier molecular orbitals of CO and the orbitals of the metal associated with the electron back bond donation. Thus, the displacement of tilted CO^{L} and CO^{B} on the surface towards CO^{B} is more stable because probably the back bond electron donation, $\text{Pt}_d \rightarrow \text{CO}_{2\pi^*}$ (LUMO), increase when $\theta_{\text{CO}_{\text{total}}}$ diminishes. Potentiostatic experiments suggest that the nucleation and growth is the better model to describe the CO oxidation. It is proposed here that close to $E_{\text{CO}_{\text{oxi}}}$ might there is a fast pathway toward formation of oxygenated species and it might reach the CO islands by side and this hinder the dissipation of CO_{ads} islands at $E_{\text{CO}_{\text{oxi}}}$. We report also time evolution studies of low CO adsorption coverage and oxidative stripping on stepped platinum surfaces. In low CO coverage, it was observed that there is no preferential site occupancy for CO adsorption on step or terrace. It is proposed that CO adsorption onto these surfaces is a random process, and after CO adsorption there is no appreciable shift from CO-(111) to CO-(110) sites. This implies that after adsorption, CO molecules either have a very long residence time, or that the diffusion coefficient is much lower than previously thought. But, in high CO coverage, the results show that it is possible that the lateral interaction might play important role in CO site occupancy and it was observed that during the CO electrooxidation the sites released included both terrace (111) and step (110) orientations. Among the CO oxidation a clear CO preoxidation process also occurs. It was observed four experimental conditions which were verified to be fulfilled to promote CO pre-oxidation on platinum single crystal: (i) the CO coverage is should be higher than minimum threshold; (ii) the surface where CO oxidation take place should have defects, such as (110) steps; (iii) the CO monolayer should be formed at potentials below the potential of zero total charge; (iv) and in a small amount of dissolved CO should be present in the electrolyte solution. In both conditions (i) and (ii) are necessary to take place simultaneously to promote CO pre-oxidation, (iii) and (iv) essentially contribute in fulfilling condition (i). It was verified that the magnitude of pre-peak increases with the amount of CO coverage. Thus, this might indicate that the CO pre-oxidation is not having relationship with the CO diffusion on the surface, because the increase of CO coverage diminishes surface diffusion. A picture model of compressed CO islands seems the most to describe CO pre-oxidation.

Keywords: 1. CO adsorption; 2. CO pre-oxidation; 3. Platinum; 4. Stepped surface; 5. Electrocatalysis; 6. Langmuir-Hinshelwood mechanism; 7. Nucleation and growth.

Nomenclatura

A_{CO}^i -	Intensidade de banda integrada do CO sem especificação de coordenação.
α_e -	Polarizabilidade eletrônica.
α_v -	Polarizabilidade vibracional.
C_{ads}^i -	Espécie genérica adsorvida.
CO^L -	CO adsorvido no modelo linear.
CO^P ou CO^B -	CO adsorvido bicoordenado ou no modelo tipo ponte.
CO^{q-L} -	CO adsorvido inclinado quase-linear.
CO^{q-P} -	CO adsorvido inclinado quase-ponte.
CO^T -	CO adsorvido tricoordenado.
dA_{CO}^i/dE -	Derivada da intensidade de banda integrada do CO^i em relação ao potencial aplicado.
dA_{CO}^i/dt -	Derivada da intensidade de banda integrada do CO^i em relação ao tempo.
dv_{CO}^i/dE -	Derivada da frequência do CO^i com relação ao potencial aplicado.
dv_{CO}^i/dt -	Derivada da frequência do CO^i com relação ao tempo.
$D(e)$ -	Densidade de estado.
D_i^0 -	Fator pré-exponencial do coeficiente de difusão superficial.
$\Delta\Phi$ -	Variação da função trabalho.
E -	Diferença de potencial externamente aplicado.
E_D -	Energia de ativação de difusão superficial.
ϵ_F -	Energia de Fermi.
E-R -	Eley-Rideal.
ERH -	Eletrodo reversível de hidrogênio.
F -	Constante de Faraday.
FTIR <i>in situ</i> -	Fourier Transform Infrared Spectroscopy <i>in situ</i> .
FTIS-ATR -	Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflection.
Γ_i -	Excesso termodinâmico.
h -	Constante de Planck.
HOMO -	Highest Occupied Molecular Orbital.
η -	Sobrepotencial.
j -	Densidade de corrente.
$(j_0)_i$ -	Densidade de corrente de troca.
IRAS -	Infrared Reflection Absorption Spectroscopy.
k_B -	Constante de Boltzmann.
L-H -	Langmuir-Hinshelwood.
LUMO -	Lowest Unfiled Molecular Orbital.
μ -	Micron.
μ_i -	Potencial químico.
μ_i -	Momento dipolar.
MCT -	Mercury-Cadmium Telluride.
N&C -	Nucleação de Crescimento.
ν_{CO} -	Frequência intramolecular do CO.
ν_{M-CO} -	Frequência intermolecular do CO.
p.c.t.z. -	Potencial de carga total zero.
Pt(<i>hkl</i>) -	Monocristal de Pt de índices de Miller <i>hkl</i> .

θ_{CO} -	Grau de recobrimento de CO.
Θ -	Ângulo de incidência.
R -	Reflectância.
R -	Constante universal dos gases.
SEIRAS - ATR -	Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy - Attenuated Total Reflection.
σ^t -	Densidade de carga total na superfície.
MFA -	Mean Field Approximation.
UHV -	Ultra High Vacuum.
Ω_{CO}^i -	Frequência de <i>singleton</i> do CO^i .
$2\pi^*$ -	Orbital molecular 2 pi anti-ligante.
5σ -	Orbital molecular 5 sigma ligante.

1. Preâmbulo

Adsorção e eletrocatalise da oxidação do monóxido de carbono

Quando se realiza a formação de uma monocamada de CO sobre a platina sob potenciais mais negativos do que o potencial de carga total zero (p.c.t.z.), deixando a solução ácida livre de CO dissolvido, a experiência mostra que o registro do voltamograma cíclico da eletrooxidação dessa monocamada de CO apresenta dois distintos picos anódicos, ou ondas voltamétricas. Uma onda voltamétrica ocorre entre 0,30 V e 0,60 V *vs.* ERH; a outra, ocorre em potenciais quase sempre mais positivos do que 0,70 V *vs.* ERH. A primeira onda voltamétrica, quase sempre com máximo bem definido, é a denominada pré-oxidação do CO; a outra onda voltamétrica não tem uma denominação especial. Por outro lado, se a adsorção do CO for realizada sob as mesmas condições experimentais, exceto que se dessa vez a janela de potenciais para adsorção do CO for mais positiva do que o p.c.t.z., o voltamograma relativo à eletrooxidação da monocamada do CO apresentará apenas um único pico, que é o que ocorre em potenciais mais positivos do que os potenciais da pré-oxidação [1].

Sabendo disto, a atividade eletrocatalítica do processo em baixos potenciais foi amplamente estudada por Gutiérrez *et al.* durante vários anos, em platina policristalina [2,3] e em monocristais de platina [4,5]. A análise das condições que devem ser satisfeitas para que a pré-oxidação do CO ocorra é um assunto controverso haja vista que a partir de condições experimentais ‘similares’ alguns experimentos mostram a produção da pré-oxidação; enquanto que outros experimentos mostram que não há tal produção. Como exemplo, os resultados em [6-9] para experiências de *stripping* de CO sobre Pt(111) sempre mostram a produção da pré-oxidação nos seus voltamogramas. Mas, as experiências em [4,10,11] mostram resultados sem a pré-oxidação. Resultados sem a produção da pré-oxidação têm sido divulgados pelo Instituto de Eletroquímica da Universidad de Alicante [12,13]. Os resultados acima indicam que esta questão está relacionada, pelo menos, com as condições de adsorção do CO.

O estudo da adsorção e da eletrocatalise da oxidação do CO sobre superfícies atômicas bem orientadas é de grande importância em pelo menos dois pontos de vista: (1) da pesquisa básica, dado que a compreensão do comportamento interativo desta molécula permite usá-la como protótipo para se sondar processos dinâmicos na interface eletroquímica. Dado ainda que esta molécula é produzida na cadeia reativa da eletrooxidação de muitas moléculas orgânicas, como os alcoóis, a compreensão do comportamento reativo desta molécula poderia auxiliar no entendimento da reatividade de sistemas mais complexos; (2) da pesquisa aplicada, dado que a pré-oxidação do CO é um forte indicativo da existência de ‘caminhos’ de

reações de fáceis acessos, os quais poderiam ser associados às características superficiais do substrato catalítico. Daí, a importância de se buscar meios de explicá-la a partir do acesso de parâmetros experimentais. Assim, diferentes tentativas sugerem propostas que buscam explicar o comportamento eletrocatalítico da eletrooxidação do CO em baixos potenciais. A seguir dois pontos de vistas serão considerados.

Marković *et al.* [7,14] sugeriram que a pré-oxidação ocorre devido à eletrooxidação de um estado do CO fracamente adsorvido. A essência dessa hipótese é que a pré-oxidação do CO resultaria da eletrooxidação de moléculas de CO em um “estado” de CO_{ads} com baixa energia de adsorção e esse “estado” só existiria quando a superfície estivesse com $\theta_{\text{CO}}^{\text{máx}}$. Essa suposição é baseada na observação experimental de Ertl *et al.* [15] de que a energia de adsorção do CO diminui com o aumento de θ_{CO} e que em θ_{CO} alto, a energia de adsorção é insensível à simetria do CO_{ads} (se é linear, ponte, etc.) ou ao tipo de sítios (quinas, terraças, etc.). Com isto, a remoção do CO fracamente ligado acarretaria dois efeitos co-existentes, que são a diminuição nas interações repulsivas $\text{CO}_{\text{ads}}-\text{CO}_{\text{ads}}$ e o aumento na energia de adsorção do CO dentro da camada restante. Marković *et al.* sugeriram, adicionalmente, que os dois “estados” não coexistem, o que significa que o estado com mais alta energia de adsorção pode ser criado a partir da oxidação parcial da monocamada do CO [16].

Analizando a hipótese acima do ponto de vista de que o CO adsorvido forma ilhas, uma consequência a que isto acarreta é que em uma superfície saturada com CO, todas as moléculas estariam em um mesmo “estado” ligado, o que significa que a monocamada se comportaria como uma única ilha de CO, ou que não existe “apreciável” diferença de gradiente de potencial químico entre as diferentes ilhas de CO. No entanto, Marković *et al.* não apresentaram uma explicação do papel que defeitos em superfície teriam na promoção da pré-oxidação. Explicar o papel dos defeitos nesse contexto é essencial já que os voltamogramas da Pt(111), cuja superfície foi usada nas experiências de *strippings* de CO em [7,14], embora com poucos sinais de defeitos (110) e (100), a produção da pré-oxidação é sempre verificada. Quanto a isto, uma possível explicação que se pode apresentar é que o nível de impurezas nas experiências de Marković *et al.* é muito alto, de maneira que isto sempre mascara os sinais de descarga de hidrogênio nos sítios (110) e (100) nos voltamogramas apresentados por aqueles autores. Assim, nos trabalhos de Marković *et al.*, os voltamogramas a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ do monocristal, apenas no eletrólito suporte, apresentam uma densidade de corrente, j , em $0,80 \text{ V vs. ERH}$ abaixo de $|50| \mu\text{A cm}^{-2}$. Entretanto, apesar dos

fortes indícios de contaminação nos experimentos de Marković *et al.* isto não invalida a proposta destes autores. Ela é apenas limitada.

Por outro lado, a outra proposta [4] considerada aqui é que a pré-oxidação do CO ocorre devido à eletrooxidação de CO adsorvido em defeitos em superfície. À primeira vista isso parece uma boa hipótese complementar à de Marković *et al.*, tendo em vista que em baixos potenciais a densidade de carga gerada pela oxidação do CO é dependente da densidade de defeitos em superfície [17-20]. López-Cudero *et al.* [4] interpretaram que durante a pré-oxidação, uma quantidade de $\text{CO}_{\text{ads.}}-(111)$ pode difundir-se para os sítios *steps* onde aquelas moléculas poderiam ser eletrooxidadas. O modelo reacional proposto é baseado no mecanismo Langmuir-Hinshelwood, incluídas as premissas das condições de aproximação de campo médio [16,21]. Existem pelo menos outras cinco propostas para explicar a origem da pré-oxidação, como as que constam nas referências [9,22-25], mas elas têm um baixo peso de relevância descritiva, e por isso não serão consideradas aqui.

Um ponto central de convergência entre as diferentes abordagens sobre a eletrocatalise da oxidação do CO é que o mecanismo operante para essa reação é o Langmuir-Hinshelwood, que é a situação em que o par de reagentes se encontra adsorvido. Adicionalmente, Marković *et al.* e López-Cudero *et al.* consideram que a formação do precursor oxigenado da água ocorre em uma etapa muito rápida e que o CO em superfície apresenta uma taxa de difusão superior do que a taxa da eletrooxidação. A adoção dessa última premissa, freqüente em [17-20], é guia para o modelo de preenchimento por CO nas superfícies escalonadas. O mecanismo de preenchimento, nesse caso, seguiria o mesmo que ocorre na interface sólido-gás sob condições experimentais de UHV. Essencialmente, o guia para a formulação dessas aproximações tem sido uma vasta revisão de Seebauer e Allen [26], os quais depois de analisarem mais de 500 artigos, incluindo diferentes técnicas experimentais, concluíram que a presença do solvente na interface sólido-líquido não deve conferir impedimento para a difusão em superfície.

Do ponto de vista da interface eletroquímica, este é um aspecto a ser considerado, especialmente, tendo em vista que há uma vasta e sólida produção literária que mostra que o $\text{CO}_{\text{ads.}}$ na interface eletroquímica forma ilhas. Adicionalmente, não tem sido dada atenção a possíveis interferências da água interfacial ($\sim 55,5 \text{ mol L}^{-1}$) no mecanismo e na cinética da reação, inclusive se isto venha implicar em uma atuação combinada dos mecanismos Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal na eletrooxidação do CO.

2. Objetivos

Objetivo geral

Estudar a eletrocatalise da oxidação do monóxido de carbono sobre superfícies monocristalinas de platina.

Objetivos específicos

- (i) estudar a adsorção do CO e o crescimento de monocamada desta molécula sobre superfícies de platina monocristalina;
- (ii) investigar a eletrooxidação do CO em baixos potenciais sobre superfícies monocristalinas de platina;
- (iii) investigar as formas de mobilidade do CO_{ads} durante processo de oxidação.

3. Análises de resultados da literatura e conceitos

Notações para superfícies monocristalinas e superestruturas bidimensionais

Superfícies atômicamente bem-ordenadas podem ser representadas a partir dos índices de Miller (hkl), que são os menores números inteiros que preservam as mesmas relações que as existentes entre os inversos das coordenadas dos pontos de cortes do plano do mesmo cristal.

A característica primária das orientações de mais baixos índices de Miller, isto é, os planos basais (111), (100) e (110), é apresentar um único tipo de simetria. As indicações desses planos estão na Figura 3.1. As superfícies que apresentam orientações com grau de “afastamento” da orientação dos planos basais são denominadas superfícies vicinais. O aumento do ângulo entre essas superfícies e os planos basais, gera superfícies que gradualmente se afastam das superfícies basais. Essas podem ser denotadas por [1]:

$$M(S) - [n(hkl) \times m(h'k'l')] \quad \text{eq. 3.1}$$

em que M é a composição química do cristal, S significa *stepped* ou escalonada. De acordo com essa notação, as superfícies escalonadas são compostas de terraças de orientação (hkl) com uma fileira de n átomos, intercaladas por degraus monoatômicos de orientações ($h'k'l'$) com uma fileira de m átomos. Um exemplo desse tipo de superfície está na Figura 3.1, que é a faceta fcc (776) $\equiv M(S) - [14(111) \times (110)]$.

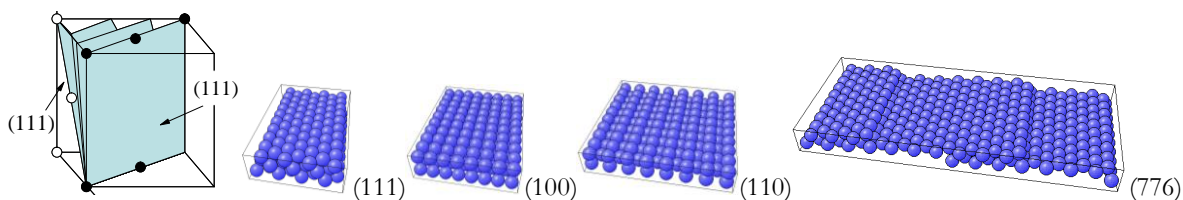


Figura 3.1. Planos basais fcc [2]: (111), (100), (110), faceta escalonada (776) com $n = 14$ e $m = 1$.

Decerto que as superfícies “reais”, de fato, não são como as simuladas acima, em razão de que as reais apresentam descontinuidades, defeitos e efeitos dinâmicos (construção de superfície).

Diferentemente, a estrutura de camada de adsorbato pode ser definida a partir da célula unitária do substrato (a, b). Assim, a denominada “super-estrutura” consiste de uma matriz M , cujos coeficientes são vetores da unidade da célula da super-estrutura (a', b'), em relação às coordenadas de referências, que são vetores da unidade de célula do substrato. Assim, tem-se [3]:

$$a' = m_{11}a + m_{12}b \quad \wedge \quad b' = m_{21}a + m_{22}b \quad \text{eq. 3.2}$$

$$M : (m_{11} \times m_{22} + m_{12} \times m_{21}) \quad \text{eq. 3.3}$$

O caso mais simples, a super-estrutura pode simplesmente ser representada por $[(|a'|/|a|) \times (|b'|/|b|)]$. Mas, se a super-estrutura apresentar uma rotação em relação à unidade de

célula do substrato, a nova super-estrutura é representada pela notação de Wood [4], que inclui o ângulo de rotação da ad-camada:

$$S(hkl)\kappa\left(\frac{|a'|}{|a|}\times\frac{|b'|}{|b|}\right)R\omega^\circ \quad \text{eq. 3.4}$$

em que S indica a composição química do substrato; κ pode ser igual a p , de primitiva, ou c , de centrada; R indica rotação e ω° é o valor numérico do ângulo de rotação. $R\omega^\circ$ pode ser omitido se $\omega^\circ = 0$.

Conceitos em eletrocatalise

Por princípio, a eletrocatalise ocorre em superfície de um condutor (sob a ação de uma diferença de potencial externamente aplicada). Em razão disso, é interessante que se teça alguns comentários a respeito do modelo de superfície de um condutor metálico que, por simplicidade, é idealmente plana e com distribuição homogênea de carga e sem excesso desta.

Para um condutor metálico, os elétrons de condução podem ser tratados através de procedimentos Quânticos para um poço de potencial quadrado infinito, em que o interior do sólido atua como uma região de potencial aproximadamente constante para esses elétrons e com os limites do sólido atuando com altas barreiras de potencial [5]. Na nuvem ou gás de elétrons, como é denominado [5], os elétrons se projetam a partir da superfície e transitam livremente em toda a extensão desta, mas também do sólido como um todo, desde que o princípio de eletroneutralidade seja preservado. Nesse caso, se o sólido for considerado como uma única partícula, o espaçamento nos níveis de energia ocupados resultante da combinação dos N átomos que constituem o sólido é tão próxima que pode ser considerada uma “banda” contínua de energia. Ademais, a função trabalho do metal, Φ^M , que é o trabalho mínimo requerido para extrair elétrons do nível de Fermi de um metal sem excesso de carga e conduzi-los para o infinito, é resultado da combinação da energia potencial [V , do interior do metal (interações coulômbicas) e da superfície (camadas de dipolos)] e cinética (ϵ_F) dos elétrons, podendo ser expressa como [6,7]:

$$\Phi^M = -(V_{\text{vol.}} + V_{\text{sup.}} + \epsilon_F) = -\left\{V_{\text{vol.}} + V_{\text{sup.}} + \left(\frac{h^2}{8\pi^2 m}\right)[3\pi^2 D(e)]^{2/3}\right\} \quad \text{eq. 3.5}$$

$$D(e) \equiv \frac{dN}{de} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} e^{1/2} \quad \text{eq. 3.6}$$

ϵ_F é a energia cinética de Fermi; $\hbar = h/2\pi$, h (J s) é a constante de Planck; m é a massa efetiva dos elétrons, $D(e)$ é a densidade de estado, isto é, o número de elétrons por intervalo de energia e N/V

é a densidade de partículas (V é o volume). Este é um modelo de superfície em contato com o vácuo e, decerto que numa superfície metálica em equilíbrio com um solvente, por exemplo, os elétrons experimentam diferentes meios dielétricos, o que posteriormente será discutido.

Outra visão de superfície pode ser apresentada do ponto de vista da Termodinâmica. Na superfície o que ocorre é, assim como a configuração teórica anterior, uma anisotropia de forças, em que há um excesso de energia livre de superfície [8], em razão de que os átomos na superfície se encontram menos estabilizados, em relação aos átomos que se encontram no interior do sólido ou em camadas inferiores à da superfície. Por conseguinte, há uma razão volume/área em que a diminuição do quociente dado pela relação quantidade de átomo total e a quantidade de átomo na superfície se dá com o aumento do excesso da energia livre superficial [8] – mas não cresce infinitamente. Como a superfície não é, em realidade, um lugar, em escala atômica, plano, liso, imperfeições fazem dar origem na superfície, pontos com diferentes energias, que terão implicações importantes na função trabalho e, por conseguinte, na eletrocatalise.

Na eletrocatalise, uma espécie reativa experimenta essa anisotropia de forças e pode se adsorver na superfície do condutor, em um sítio. Com a adsorção, a energia de ativação pode ser modificada a partir de mudanças programadas do potencial do eletrodo. Essencialmente o que ocorre, na eletrocatalise nesse caso, é que mediante uma diferença de potencial externamente aplicada há uma alteração das energias dos elétrons que se projetam na banda de condução, isto é, há mudanças nas energias dos elétrons da banda de condução com relação à energia do nível de Fermi do metal [9] e esse campo elétrico também deforma a distribuição de carga da espécie que diretamente interage com o condutor eletrificado. Se a associação de efeitos como esses constituem a essência do mecanismo de ação do fenômeno eletrocatalítico, um formalismo empírico já havia sido desenvolvido, antes mesmo que esta concepção fosse proposta na Eletroquímica, proposta esta conhecida da cinética eletródica como lei de Tafel.

A expressão $\eta = a - b \log j$ proposta por Julius Tafel [10] contém implícita a dependência da densidade de corrente (j) com o sobrepotencial ($\eta = E - E_{\text{rev.}}$), válida para uma ampla faixa de sobrepotências cujas velocidades das reações independem do transporte de massa e resistência da solução, isto é:

$$j = j_0 \exp\left(\pm \frac{\eta}{b}\right) \quad \text{eq. 3.7}$$

em que j_0 é a chamada densidade de corrente de troca e $b = \pm (\partial\eta/\partial \ln j)_{T,P,\mu}$ é o coeficiente de Tafel, um parâmetro que pode ser útil na análise do mecanismo de reações eletródicas. T , P e μ , são temperatura, pressão e potencial químico, respectivamente. (Outro formalismo é dado pela

equação de Butler-Volmer). O termo eletrocatalise designa, na realidade, o campo de domínio da catalise heterogênea e da eletroquímica [11]. Se as técnicas utilizadas em estudos eletrocatalíticos forem estritamente eletroquímicas, E e j serão as grandezas diretamente medidas. Outros parâmetros, a exemplo de b , que surgem na teoria, são determinados por cálculos, assim como o coeficiente de troca e constantes cinéticas [12].

O interesse de investigação no campo da eletrocatalise está concentrado em “caminhos” de reações eletroquímicas com propensão à alta velocidade de reação, mas com possíveis baixas demandas energéticas (η). A importante força exercida pela eletrocatalise está no fato de que a j (velocidade da reação) pode ser alterada por gradual variação do η . O que se faz, nesse caso, é buscar meios de ação desses caminhos (estados) de reações termodinamicamente possíveis. E, em se tratando de reações químicas, estas nunca ocorrem em uma única etapa e, em superfície, as etapas intermediárias ou mesmo reações superficiais concorrentes podem influir em grande dificuldade quanto às perspectivas funcionais que um determinado material eletródico possa desempenhar na eletrocatalise – basta lembrar o que ocorre com a eletrorredução do oxigênio molecular ou mesmo com a eletrooxidação de um álcool, para os quais existem várias rotas reacionais possíveis.

Como nem sempre a via reacional mais freqüente coincide em também ser a mais desejada – que neste caso é a de maior eficiência faradaica – cumpre-se ao especialista o papel de buscar meios de ação através de experiências como também através de especulações viáveis que permitam formas de acessar as condições que tornem as vias de reações desejadas as mais freqüentes. Para este fim é importante compreender a forma como a natureza e a estrutura do material eletródico em escala molecular em conexão com o que está adsorvido na superfície ou nas proximidades da interface afetam as taxas e os mecanismos das reações eletródicas. Por conseguinte, em se tratando de processos eletroquímicos com transferência de carga interna, a natureza eletrônica e a topologia da superfície do material eletródico (haja vista que há a adsorção, física ou química como, etapa de reação) afetam diretamente os parâmetros relacionados com a taxa e mecanismo de uma determinada reação eletroquímica [13].

Na equação 3.7, o fator j reflete o valor de carga que circula no sistema quando este se afasta (η) das condições de equilíbrio ($j = 0$ e $\eta = 0$). Entretanto, os parâmetros antes mencionados, j e η , são parâmetros macroscópicos e desse modo, por si só, não há como conciliá-los diretamente com o que ocorre em nível molecular na interface eletroquímica. Daí a necessidade de se conjugar, *in situ*, técnicas de nível molecular com as técnicas eletroquímicas.

O termo espectroeletróquímica

O termo espectroeletróquímica é uma tradução livre do termo *Spectroelectrochemistry* na língua inglesa. Na realidade, o termo é usado para designar o uso acoplado de técnicas espectroscópicas com técnicas eletroquímicas. Basicamente o que se faz é coletar dados espectroscópicos da interface metal|solução ou da solução, enquanto uma diferença de potencial do eletrodo é externamente controlada. Como esse controle da diferença de potencial aplicada surge sempre de uma programação de potencial que depende do uso de técnicas eletroquímicas, daí se justifica o uso do termo espectroeletróquímica. Uma técnica espectroeletróquímica é usada, assim, na captura de dados experimentais espectroeletróquímicos *in situ*.

Na presente Tese, a técnica espectroeletróquímica utilizada foi a FTIR *in situ* acoplada à voltametria cíclica e à cronoamperometria. Com o auxílio dessa técnica acoplada é possível simultaneamente se coletar E e j e medir propriedades espectroscópicas da interface metal|solução e da solução, relativas a E e/ou j controlada. Essas propriedades espectroscópicas estão descritas com certos detalhes nos três itens seguintes.

O efeito do potencial nas frequências vibracionais e simetrias de adsorção do CO

Consideramos um oscilador harmônico. Para uma molécula diatômica, os níveis de energias quantizadas e as frequências, f , [e inverso do comprimento de onda ($1/\lambda$)], são respectivamente:

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)hf \quad \text{e} \quad f = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{m_r}\right)^{1/2} \quad n = (0, 1, 2, 3, \dots) \quad \text{eq. 3.8 e 3.9, respectivamente}$$

em que m_r é a massa efetiva da molécula; k é a constante de força do oscilador. Para o $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, em que $k \approx 1.902 \text{ N m}^{-1}$ ($1\text{N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$), obtêm-se: $f \cong 0,643 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ e $\nu = (f/c) \cong 2.143 \text{ cm}^{-1}$ (c é a velocidade da luz no vácuo); $\varepsilon_1 \cong 0,643 \times 10^{-20} \text{ J} \cong 24,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Para $T = 300 \text{ K}$, $k_B \times T \cong 2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, que está bem abaixo de ε_1 , onde k_B (J K^{-1}) é a constante de Boltzmann e T (K) é a temperatura. A separação da energia entre dois níveis próximos é dada por $\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = hf$.

Na fase gás, uma molécula de n átomos tem $3n$ graus de liberdades. Desses graus, 3 são translacionais e 3 ou 2 são rotacionais, totalizando $3n-6$ ou $3n-5$ modos vibracionais. Se a molécula for adsorvida, as translações e rotações se tornam impedidas ou frustradas. Assim, considerando os modos restringidos, a molécula adsorvida continuaria com os $3n-6$ ou $3n-5$ modos vibracionais, independente da simetria de adsorção. Adsorvida, a molécula apresenta uma redução da simetria. Para a superfície fcc(100), CO^T (CO triplamente coordenado) e CO^P (CO

coordenado no modelo ponte) têm suas simetrias reduzidas, de $C_{\infty v}$ da fase gás, para os grupos C_{4v} e C_{2v} , respectivamente.

Para o CO adsorvido, a ν_{CO} varia sensivelmente da fase gás, em que a ν_{CO} é $\sim 2.143 \text{ cm}^{-1}$ [14]. Para CO/Pt(111) nas condições de UHV, a $\nu_{CO}^L \cong 2.090 \text{ cm}^{-1}$ para $\theta_{CO}^{total} \cong 0,50$; $\nu_{CO}^L \cong 2.085 \text{ cm}^{-1}$ para $\theta_{CO}^{total} \cong 0,10$ [15]. Para $\theta_{CO}^{total} \cong 0,50$, mas na interface CO/Pt(111) | HClO₄ 0,10 mol L⁻¹ sob $E \cong -0,25 \text{ V vs. ECS}$, a $\nu_{CO}^L \cong 2.075 \text{ cm}^{-1}$ e, nessas mesmas condições de eletrólito e E , gera uma $\nu_{CO}^L \cong 2.036 \text{ cm}^{-1}$ quando $\theta_{CO}^{total} \approx 0,12$ [15]. Igualmente para CO/Rh(111) em UHV, a $\nu_{CO}^L \cong 2.065 \text{ cm}^{-1}$ para $\theta_{CO}^{total} \cong 0,75$; a $\nu_{CO}^L \cong 2.015 \text{ cm}^{-1}$ para $\theta_{CO}^{total} \cong 0,05$. No entanto, na interface CO/Rh(111) | HClO₄ 0,10 mol L⁻¹ sob $E \cong -0,25 \text{ V vs. ECS}$, a $\nu_{CO}^L \cong 2.027 \text{ cm}^{-1}$ para $\theta_{CO}^{total} \cong 0,75$; a $\nu_{CO}^P \cong 1.812 \text{ cm}^{-1}$ para $\theta_{CO}^{total} \cong 0,20$ (uma única banda) [15]. Nos dados acima, bandas com frequências superiores a 2.000 cm^{-1} se referem a uma mesma simetria do CO ligado, que é sempre o CO^L, mas bandas com frequências inferiores daquele valor se referem ao CO^P. Dessa maneira, a análise dos resultados para as diferentes condições experimentais sugere que, quando adsorvida a molécula do CO, a ν_{CO} pode ser afetada tanto pelo grau de recobrimento, potencial do eletrodo e também pela a composição química do substrato. Esses efeitos estão sistematicamente apresentados em [14,15].

Quanto ao ambiente eletroquímico, por exemplo, por FTIR *in situ* mostra-se que para a interface CO/Pt(111) | HClO₄ 0,10 mol L⁻¹ com $\theta_{CO}^{m\acute{a}x.}$ e $E = 0,05 \text{ V vs. ERH}$, os espectros exibem bandas centralizadas em aproximadamente $2.059, 1.840$ e 1.778 cm^{-1} , atribuídas aos CO^L, CO^P e CO^T, respectivamente [16]. Se para esse sistema o potencial externamente aplicado for variado para $0,25 \text{ V vs. ERH}$, as novas posições vibracionais dos CO's serão aproximadamente $2.065, 1.843, \text{ e } 1.785 \text{ cm}^{-1}$ para os CO^L, CO^P e CO^T, respectivamente [16]. Nesse caso, o afastamento da faixa de valor previsível para a ν_{CO} na referência [16] em relação à referência [14] deve-se provavelmente à presença de defeitos no monocristal da referência [16]. De outro modo, para a interface CO/Pt(111) | NaOH 0,10 mol L⁻¹, $\theta_{CO}^{m\acute{a}x.}$ e $E = 0,05 \text{ V vs. ERH}$, os espectros exibem bandas em 2.041 cm^{-1} (CO^L) e 1.735 cm^{-1} (CO^T).

Desprezando-se as influências das massas dos átomos de Pt ligados ao carbono do CO e, utilizando a equação 3.9, caso consideramos as diferentes condições experimentais para CO^L, como potencial do eletrodo, grau de recobrimento, ambiente químico e, não havendo variação em m_r , poderemos concluir que isso implica que as variações em ν_{CO}^L são decorrentes de mudanças nas constantes de força k , a qual está relacionada com mudanças no momento dipolar da

molécula do CO. Por exemplo, para CO na fase gás, $\mu \cong 0,10 \text{ D}$; para CO^{L} adsorvido em Pt_{19} *cluster*, $\mu \cong 0,38 \text{ D}$ [17]}ⁱ. Explicitamente, a origem física química das mudanças nas constantes de forças será o tema de abordagem que se segue. Simplificadamente, no estado gás para a molécula do CO k pode ser desdobrada em [18]:

$$k = a(5\sigma) + b(2\pi^*_x + 2\pi^*_y) + c \quad \text{eq. 3.10}$$

em que 5σ , $2\pi^*_x$ e $2\pi^*_y$ se referem às ocupações de tais orbitais.

Na ausência de potencial externamente aplicado e de solvente e tratando-se do CO como único adsorbato, há dois mecanismos complementares para explicar o comportamento da v_{CO} em função de θ_{CO} . Um mecanismo é de origem química, ou seja, mudanças eletrônicas (curto alcance) nos estados de ocupação/desocupação dos orbitais híbridos envolvidos nas ligações químicas do CO com o substrato, isto é, induzida competição por carga no intercâmbio doação (*donation*) e retro-doação (*back bond donation*), representadas, respectivamente por $\text{CO}_{5\sigma} \rightarrow \text{Metal}$ e $\text{Metal} \rightarrow \text{CO}_{2\pi^*}$. Isto é a essência do modelo de Blyholder para a adsorção do CO em metais de transição [19].

O outro é o mecanismo de acoplamento dipolo-dipolo [20-26] (e inclui ou não o dipolo imagem), o qual tem se mostrado de maior abrangência empírica, haja vista que o efeito da competição de carga ($2\pi^*$) pode ser “controlado” a partir da condição de grau de recobrimento fixo e promoção de apenas mudanças na composição das espécies $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$. As espécies $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$ são quimicamente iguais e randomicamente se distribuem na superfície. A essência do modelo de acoplamento dipolo-dipolo se produz considerando as influências do campo elétrico entre dipolos vizinhos [20]. Assim, considerando-se um par de osciladores com diferentes frequências de *singletons* (Ω_{CO})ⁱⁱ (que pode ser o caso de um par de moléculas de CO adsorvidas no modelo linear e ponte), a combinação das frequências em fases reforça a frequência mais alta, isto é, reforça o campo elétrico de mais alta frequência, fazendo com que esta vibre em valores mais altos do que a frequência de *singleton* [24,25]. Por outro lado (e não há cancelamento total da frequência fora de fase, devido às frequências de *singletons* serem diferentes), o campo dos osciladores de frequências mais baixas é minimizado, fazendo com que estas vibrem em frequências mais baixas [24,25]. Ademais, o modelo de Blyholder [19] não pode explicar as razões pelas quais a frequência do CO é variável quando θ_{CO} é fixo, como é a situação das experiências

ⁱ Debye. 1 D é definido como o momento dipolar de duas cargas de 10^{-10} C separadas a 1 \AA ; $1 \text{ D} \equiv 3,336 \times 10^{-30} \text{ m C}$.

ⁱⁱ A frequência de *singleton*, Ω_{CO} , pode ser obtida fazendo-se a extrapolação da dependência v_{CO} para grau de recobrimento na vizinhança de zero, isto é, v_{CO} vs. $\theta_{\text{CO}} \rightarrow 0$.

com variação proposital na composição da mistura $^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$. Satisfatoriamente com base no modelo de Blyholder se pode explicar porque é esperado o deslocamento da frequência de *singleton*, com base apenas nas interações entre os orbitais de fronteiras $2\pi^*$ e 5σ do CO, com os orbitais d do metal. A teoria de acoplamento dipolo-dipolo também considera que a ocupação do orbital anti-ligante $2\pi^*$ afeta a frequência do CO adsorvido.

Sob condições eletroquímicas, a dupla-camada é constituída pela carga livre no metal, íons e dipolos orientados. Alterações na diferença de potencial aplicado ($\Delta E \sim 1$ V), causa grandes mudanças no campo elétrico da dupla-camada (de espessura $x_0 \sim 10$ Å), em que a intensidade do campo eletrostático ($\Delta E/x_0$) é da ordem de 10^7 V cm $^{-1}$ [27]. Por FTIR *in situ* é possível se acompanhar o que se passa com a frequência vibracional do CO, quando o potencial aplicado é propositalmente variado. Este assunto foi objeto de muito debate e, por razões de ter havido mais de uma alternativa para explicar a origem do que orienta a variação ν_{CO} em função de E ou ν_{CO} em função de $\Delta\Phi$ (função trabalho, em UHV), foi cunhada a expressão *Stark Tuning Effect* [28,29] para as dependências ν_{CO} vs. E e ν_{CO} vs. Φ . As duas possíveis origens da variação de ν_{CO} em função de E e, por conseguinte, $d\nu_{\text{CO}}/dE$ são: (a) de natureza estritamente eletrostática (longo alcance) [30-32]; (b) ou de natureza eletrônica na ligação química metal-CO [33,34] que, na realidade, tem implícita a teoria de Blyholder.

Segundo Condon [35], a transição vibracional em molécula depende do campo. Este modelo eletrostático foi ampliado por Lambert [30-32] para explicar a influência do campo eletrostático na frequência vibracional de moléculas adsorvidas. No modelo de Lambert não considera a interação da molécula com o substrato e as moléculas diatômicas são tratadas como pontos polarizáveis, cujo campo elétrico (\vec{E}) que age na molécula é considerado uniforme. Daí que se considera que o efeito *Stark* é a mudança na frequência da ligação C-O, resultante da interação do campo elétrico estático com os elétrons polarizáveis da molécula. Pelo fato de as moléculas estarem adsorvidas, elas perdem as simetrias rotacionais e a atividade das moléculas ao campo da radiação infravermelha (IR) é preconcebido exibir efeito *Stark* de primeira ordem com o campo elétrico aplicado [36].

Para o CO, o modelo de Lambert prever o declive $d\nu/dE$ em eletroquímica da ordem de 30 cm $^{-1}$ V $^{-1}$ {valores experimentais em [37-39]}. Mas, isto foi possível a partir dos fundamentos do modelo de dupla-camada elétrica proposto por Bockris-Devanathan-Müller [40]. Nesse modelo, a dupla-camada elétrica é constituída de uma camada de água, cujas moléculas estão orientadas e aquela é referida como a parte rígida interna da dupla-camada elétrica; a constante dielétrica (ϵ_{camada}

ν_{interna}) vale $\sim 6,50$ e considera-se que os íons podem interagir diretamente com a superfície ou a partir de fora da camada de hidratação. Quando a superfície está ocupada com a camada de CO e, desde que θ_{CO} é fixo, assume-se que mudanças na carga iônica próxima da superfície ocorrem de fora da camada de hidratação. A capacitância (C) para esse modelo vale $\sim 17 \mu\text{F cm}^{-2}$ e $d\bar{\mathcal{E}}_{\text{loc.}}/dE \cong 0,29 \text{ \AA}^{-1}$. Assim, partindo-se de $d^{-1} = d\bar{\mathcal{E}}_{\text{loc.}}/dE (\cong 0,27 \text{ \AA}^{-1})$, o inverso da espessura da camada do CO [32] e, como $dv/d\bar{\mathcal{E}} \cong 1,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}(\text{V cm}^{-1})^{-1}$ [30], com isso obtém-se que dv/dE vale, com boa aproximação, $29 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$. Esse valor é coerente com os valores experimentalmente reportados para o CO em Pt(111) e Pt(335) sob condições eletroquímicas [32]; em acordo também está com os dados das referências [37-39]. Em [30] Lambert conclui que, para o CO sobre Ni(110), o comportamento do declive dv/dE poderia ser explicado em termos de $dv/d\bar{\mathcal{E}}$, cujo dv/dE vale, com boa aproximação, $30 \text{ cm}^{-1}\text{V}^{-1}$.

Outra abordagem para o *Stark Tuning* foi apresentada por Korzeniewski *et al.* [41] e foi concentrada nas variações das frequências intra (ν_{CO}) e intermoleculares ($\nu_{\text{M-CO}}$) do CO, a partir de variações no campo eletrostático da dupla-camada elétrica. Com base na suposição de que a espessura da camada (d_i) é $\sim 3 \text{ \AA}$ e que o campo elétrico ($\bar{\mathcal{E}}$) que atravessa a camada é constante, a partir da formulação $dv/d\bar{\mathcal{E}} = d_i(dv/dE)$, com $dv/d\bar{\mathcal{E}} \cong 9 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}(\text{V cm}^{-1})^{-1}$, calcularam que dv_{CO}/dE vale $\sim 30 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$. Por outro lado, os cálculos para $dv_{\text{M-CO}}/dE$ estão (da ordem de 10 vezes) abaixo do valor experimental e, com sinal invertido (!), já que experimentalmente se verifica que $dv_{\text{CO}}/dE > 0$ e $dv_{\text{M-CO}}/dE < 0$ [42]. Nesse modelo só se considera que o campo eletrostático pode alongar ou contrair o estiramento da ligação química e isto é sondada como variações nas frequências vibracionais. Quando os autores em [42] levaram em conta o feito químico, os declives dv_{CO}/dE e $dv_{\text{M-CO}}/dE$ mostraram-se mais experimentalmente coerentes.

As modalidades descritas acima têm sérias limitações. As sérias críticas que se pode fazer ao modelo eletrostático é que, em condições eletroquímicas, ele não oferece nenhum sinal de que mudanças no nível de Fermi do metal (que ocorre com mudanças no potencial externamente aplicado) provocam nas frequências vibracionais dos adsorbatos. Mais ainda, nem pode explicar como variações no campo eletrostático afetam a predominância e preferência de certas simetrias (que implica seletividade de sítio) de adsorção das moléculas do CO, na interface eletrificada. Essas duas questões são essenciais de serem entendidas e elas têm relações diretas com a eletrocatalise da oxidação do CO.

Prosseguindo, far-se-ão considerações sobre o modelo químico, isto é, o modelo no qual se considera que o potencial externamente aplicado altera o nível da energia de separação da banda

de condução do metal e dos orbitais ($2\pi^*$) do adsorbato (CO). Para este modelo Anderson *et al.* [43-45] atribuiu que o efeito do potencial afeta o nível de ocupação dos orbitais $2\pi^*$ do adsorbato. Por outro lado, Holloway e Nørskov [46] consideram que a variação no potencial plicado (ΔE), provoca mudanças no nível dos orbitais anti-ligantes $2\pi^*$, numa variação ΔE relativo ao nível de Fermi, que foi desconsiderado no modelo de Anderson *et al.* [43-45].

Uma abordagem bem diferente e profunda foi apresentada por Tong *et al.* [47-48] a partir da análise experimental de RNM de ^{13}C acoplado *in situ* a um arranjo experimental eletroquímico. De forma quantitativa a partir da análise dos E_F -LDOS (*Fermi level Local Density Of State*), foi estimada a interação metal-CO. Os dados mostraram que o número de elétrons na banda $2\pi^*$ (menos da metade preenchida) gerados a partir da retro-doação é maior do que a falta de elétrons na banda 5σ , através da doação. E, considerando-se que o orbital 5σ é não ligante em relação à interação Metal-CO, foi observado que a doação não causava grandes alterações na frequência vibracional e, por conseguinte, em dv_{CO}/dE . Mas, a densidade de ocupação dos orbitais $2\pi^*$ variavam sensivelmente e, daí pôde-se, a partir da correlação $2\pi^*-D(E_F)s$ *vs.* v_{CO} , reproduzir experimentalmente a curva v_{CO} *vs.* E . Estes dados, pela primeira vez, punderam abalizar experimentalmente em favor de um entre os dois efeitos que antes eram atribuídos governar o comportamento da curva v_{CO} *vs.* E , isto é, entre os disputados efeitos de natureza eletrostática [30,32] o e de natureza química [33,34,41]. Os resultados de Tong excluem completamente efeitos eletrostáticos e relacionou o *Stark Tuning Effect* exclusivamente a fenômenos de natureza puramente eletrônica na ligação metal-adsorbato. Ademais, os dados de Tong *et al.* [47,48] estão em acordo com as experiências para as quais potenciais menos positivos possibilitam maior preenchimento dos orbitais $2\pi^*$, os quias impingem no abaixamento da frequência vibracional intramolecular do CO. Ademais, explica a predominância de CO_{ads} com mais alta coordenação com o aumento da ocupação dos orbitais $2\pi^*$, isto é, quando o potencial do eletrodo se torna menos positivo. Maior preenchimento dos orbitais $2\pi^*$ está associado com mais largo $\partial v/\partial E$ [48].

Quando há variação do potencial externamente aplicado, a preferência da simetria de adsorção para o modelo baseado na interação metal-CO pode ser explicada da seguinte forma e acompanha-se a leitura em observação à Figura 3.2, como fora proposto por Koper *et al.* [49]. Assim, a posição dos estados $2\pi^*$ -CO estão $\{\sim 2 \text{ eV [50]}\}$ acima do nível de Fermi da Pt(111) e os estados 5σ -CO estão $\{\sim 5 \text{ eV [50]}\}$ abaixo do nível de Fermi. Considerando a natureza localizada dos estados d e a interação com os orbitais $2\pi^*$, Koper *et al.* [49] trataram o problema em duas categorias: uma que leva em conta a energia de ressonância ligante, com energia abaixo da banda

d ; outra anti-ligante, com energia acima dos orbitais $2\pi^*$. Estes estados tornam-se largos, em razão das suas interações com a banda delocalizada sp . Segundo Koper *et al.* [49], quando o potencial externamente aplicado é tornado menos positivo, o nível $2\pi^*$ é abaixado com relação ao nível de Fermi do metal. Isto faz com que o preenchimento dos estados ressonantes ligantes gere uma ligação forte da molécula do CO com o metal. Isto explica a razão porque potenciais menos positivos tornam as moléculas de CO com mais altas coordenações mais estáveis do que CO^\ddagger .

Tratando-se do orbital 5σ , as interações deles com a superfície eletrificada pode ser entendida como mostrado na Figura 3.2(b). As interações entre o adsorbato através dos estados 5σ e a banda d conduz à ressonância ligante, com energia abaixo do estado 5σ e a ressonância anti-ligante, com energia pouco acima da banda d . Em razão do alargamento sp , a densidade de estado da ressonância anti-ligante pode ter peso com relação ao nível de Fermi e, desse modo a contribuição anti-ligante no mecanismo de doação deverá ser sempre avaliado. Se o potencial externamente aplicado for tornado menos positivo, os estados ressonantes ligantes são os principais preenchidos.

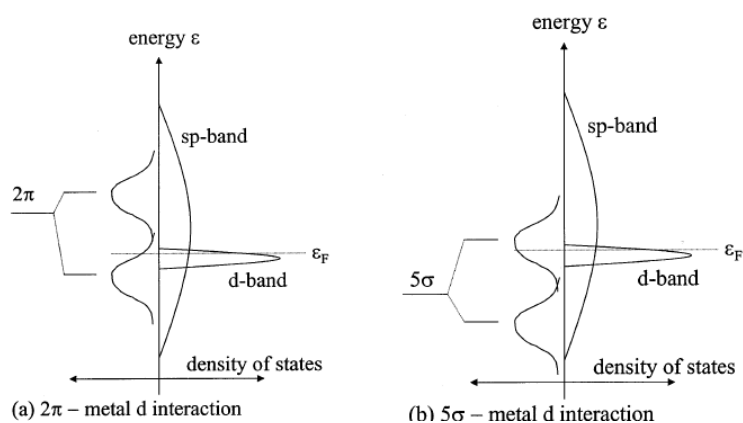


Figura 3.2. Diagramas esquemáticos de representação dos estados $2\pi^*$ -CO e 5σ -CO, incluindo as bandas de interações d . Figura copiada da referência 49.

Por fim, o papel do orbital 5σ para a frequência do CO adsorvido está associado à imposição de repulsão (Princípio de Exclusão) entre o CO e o substrato, diminuindo, desse modo, a sobreposição orbital e diminuindo, por conseguinte, a força de interação substrato-adsorbato. A análise detalhada deste assunto será mais bem considerada na seção 5.3, quando serão consideradas as contribuições específicas dos orbitais envolvidos na ligação metal-CO para as três conhecidas geometrias de adsorção.

De um modo bem generalizado, para metais do grupo da platina [51], como Mehandru e Anderson [44] já haviam descrito teoricamente em 1.989, o deslocamento do potencial para

valores menos positivos produz condições favoráveis para que a superfície seja ocupada por CO adsorvido com mais alta coordenação. Mas, a partir de cálculos de DFT, para o denominado CO *puzzle*, foi demonstrado [52] ser impossível a determinação da forma mais estável do CO adsorvido, já que os resultados teóricos de DFT obtidos são contraditórios em relação aos dados experimentais. Esse assunto fora retomado por Gil *et al.* [50], os quais mostraram que *clusters* pequenos não são modelos adequados para descrever as condições de energia de adsorção de diferentes sítios.

Até aqui os vizinhos adsorvidos e suas respectivas interações com as moléculas dos CO's adsorvidas não foram consideradas na análise do *Stark Tuning Effect*. Brevemente, no ambiente eletroquímico esse tipo de consideração não poderá ser negligenciado. Na região de potenciais de adsorção/dessorção de hidrogênio, as moléculas dos CO's interagem repulsivamente com ânions_{ads.}, H_{ads.} e também com moléculas de água. O resultado líquido desse processo acredita-se dar origem à segregação do CO. Conseqüência que isto pode apresentar ao declive dv_{CO}/dE é que, em uma ilha comprimida de CO, moléculas inclinadas apresentam redução da interação do momento dipolar com o campo de IR.

Regras de seleção em superfície

Quando o campo elétrico da radiação eletromagnética incide nos dipolos associados a um determinado modo vibracional, se ambos oscilam na mesma freqüência há absorção de fótons e diz-se que o modo vibracional é ativo àquela freqüência do campo elétrico. A formulação físico-matemática dessa afirmação é a base da teoria da regra de seleção de dipolo elétrico, cuja função é determinar se há ou não proibição para transição do dipolo elétrico. De um modo bem interessante, tratando-se de experiências da medida da reflectância de superfícies recobertas com camada de adsorbato, o uso da luz polarizada mostra que, para uma mesma camada de adsorbato, as duas formas de polarização linear da luz apresentam diferenças de reflectâncias, o que sugere que a camada de adsorbato ou o conjunto de dipolos oscilantes interage de modo diferenciado com o campo elétrico.

A natureza dessa diferença depende da polarização da luz (ou dos “lados da luz”), mas também do ângulo de incidência [53,54] e depende também da espessura do filme da camada do adsorbato [54,55], etc. Para as duas primeiras características e tendo como centralidade o campo elétrico da radiação ou os dipolos, mas, com os dois sempre conjugados, esta especificidade foi denominada regra de seleção em superfície, que é um sofisticado e testável conjunto de hipóteses,

e não é uma propriedade do material da superfície. Existem duas sofisticadas versões que serão apresentadas a seguir.

Uma proposta foi originalmente desenvolvida por Greenler [53], na qual o autor se concentrou na análise da mudança de fase da frente de onda do vetor campo elétrico da radiação quando esta é cindida na superfície. A mudança de fase depende do ângulo de incidência e da natureza da polarização do campo elétrico, na superfície. Assim, como está mostrado na Figura 3.3, um feixe de luz polarizada (s ou p) incide sobre a superfície (plana) através do plano de incidência ABC, formando um ângulo Θ com a normal \mathbf{z} . Em se tratando da polarização s, cujo vetor frente de onda se propaga perpendicular ao plano de incidência, a mudança de fase do vetor frente de onda na superfície é de 180° , para quaisquer que sejam os ângulos de incidências [53]. Mas, para a radiação p, cujo vetor frente de onda que se propaga em paralelo ao plano de incidência, a mudança de fase depende do ângulo de incidência e, sensivelmente varia mais entre 60° e 90° (à direita da Figura 3.3) [53].

Este dado é interessante, haja vista que a magnitude de banda (A), para uma camada de adsorbato, é uma função do campo elétrico (\mathbf{E}) na superfície, e ela pode ser representada pela seguinte forma [56,57]:

$$A_i \propto \Gamma_i \left| \frac{\partial \mu}{\partial Q} \right|^2 \langle \mathbf{E}^2 \rangle \cos^2 \varphi \quad \text{eq. 3.11}$$

em que Γ_i é a concentração da espécie i na superfície; φ é o ângulo entre \mathbf{E} e $(\partial \mu / \partial Q)$; μ é o momento dipolar dinâmico e Q é uma coordenada generalizada que passa pelo centro de μ perpendicular à superfície. Como a magnitude de banda depende da média quadrática do campo elétrico, é interessante analisar o que se passa na Figura 3.3 para as duas formas de polarização s e p da radiação incidente na superfície e a radiação refletida da superfície.

Para tal finalidade, esta análise é baseada no formalismo desenvolvido por Hansen [58], para a dependência da média quadrática do campo elétrico de uma onda plana, incidente e refletida por uma superfície idealmente refletora. Desse modo, para a radiação polarizada s, tem-se que:

$$\langle \mathbf{E}_{\perp 1}^2 \rangle = \frac{1}{2} (1 + \mathbf{R}_{\perp}) + (\mathbf{R}_{\perp})^{1/2} \cos \left[\delta_{\perp}^r - \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right) \xi_1 z \right] \quad \text{eq. 3.12}$$

em que a reflectância \mathbf{R}_{\perp} é, de forma generalizada:

$$\mathbf{R}_{\perp //} \equiv \mathbf{R}_{s,p} = |\mathbf{r}_{s,p}|^2 \quad \text{eq. 3.13}$$

$E_{\perp 1}$ é o vetor campo elétrico na primeira camada (de um sistema de várias camadas e o sub-índice 1 se refere à primeira camada); $\delta_{\perp, //}^r = [\text{Im}(r_{\perp, //}) / \text{Re}(r_{\perp, //})]$, ou $\delta_{\perp, //}^r = \arg r_{\perp, //}$, é a mudança de fase da onda refletida e z é a posição com relação à superfície. Para um sistema de duas fases, j e k , a reflectividade se relaciona da seguinte forma através das equações de Fresnel para as radiações s (\perp) e p ($//$) [54,58]:

$$r_{\perp k j} = \frac{u_k \zeta_j - u_j \zeta_k}{u_k \zeta_j + u_j \zeta_k} \quad \text{e} \quad r_{// k j} = \frac{\epsilon_k \zeta_j - \epsilon_j \zeta_k}{\epsilon_k \zeta_j + \epsilon_j \zeta_k} \quad \text{eq. 3.14 e 3.15, respectivamente}$$

em que $\zeta_1 = \mathbf{n}'(\cos\Theta)$; Θ é o ângulo de incidência do feixe de luz; a constante dielétrica (ϵ , complexa) se relaciona com o índice de refração (\mathbf{n}' , complexo), através de: $\mathbf{n}^2 = \mathbf{u} \times \epsilon$ (\mathbf{u} é a permeabilidade magnética, unitária para materiais não magnéticos) e $\mathbf{n}' = \mathbf{n} - i \times \mathbf{k}$, \mathbf{k} é o coeficiente de extinção (que é zero para meios que não absorvem). A parte imaginária \mathbf{k} é relacionada ao coeficiente de absorção, através de $k_{\text{abs.}} = 4\pi\mathbf{k}/\lambda$.

Para um sistema de três camadas, tem-se [54,58]:

$$r_{s,p} = \frac{r_{s,p 12} + r_{s,p 23} \exp(2i\beta)}{1 + r_{s,p 12} r_{s,p 23} \exp(2i\beta)} \quad \text{eq. 3.16}$$

com $\beta = 2\pi(h/\lambda)\zeta$ {é sugerido em [54] β não tem um significado físico}. O termo h se refere à espessura do filme (distância entre fases) e λ é o comprimento de onda no vácuo.

Para uma análise, em limites extremos, da equação 3.12, supomos que a superfície é idealmente refletora, com isto $R = 1$; que na superfície $z = 0$ e que para a luz s a mudança de fase é de 180° ($\cos 180^\circ = -1$) para quaisquer que sejam os ângulos de incidências. Daí, de acordo com a equação 3.12, conclue-se que a média quadrática do vetor campo elétrico soma é nulo na superfície do metal, isto é, $E_{\perp}^i + E_{\perp}^r \approx 0$ ou como está representado na Figura 3.3, no plano da superfície, $E_s^i + E_s^r \approx 0$. Esse definimento da resultante do vetor campo elétrico ocorre em razão da completa interferência destrutiva das funções de ondas na superfície. A consequência disto é que a radiação s é completamente insensível à presença de adsorbatos, mesmo que, a princípio, a probabilidade de transição de dipolo não seja nula! (Veja discussão da equação 3.20.)

Tratando-se da técnica de FTIR *in situ* (para sistemas eletroquímicos), é impossível com a luz s se sondar o que está na superfície, mas pode-se usá-la para se sondar o que está na camada fina, isto é, quando $z > 0$. De fato, a atividade da luz s é pouco contributiva para o espectro, cuja razão está descrita no capítulo 4 e não aqui, por não se tratar de regra de seleção em superfície, uma vez que é propriedade do material da superfície.

Continuando análise da questão do campo, desta vez com a componente paralela ao plano de incidência. Essa componente tem uma direção longitudinal e outra transversal, ambas com relação ao plano de incidência. Para cada uma delas estão as dependências das médias quadráticas dos vetores campos elétricos somas, que são [58]:

$$\langle E_{//x}^2 \rangle = \cos^2 \Theta_1 \left\{ \frac{1}{2}(1 + R_{//}) - (R_{//})^{1/2} \cos \left[\delta_{//}^r - 4\pi \left(\frac{z}{\lambda} \right) \xi_1 \right] \right\} \quad \text{eq. 3.17}$$

$$\langle E_{//z}^2 \rangle = \sin^2 \Theta_1 \left\{ \frac{1}{2}(1 + R_{//}) + (R_{//})^{1/2} \cos \left[\delta_{//}^r - 4\pi \left(\frac{z}{\lambda} \right) \xi_1 \right] \right\} \quad \text{eq. 3.18}$$

Na superfície e considerando esta idealmente refletora e, em consideração que para a luz polarizada p a mudança de fase é mais sensível para ângulos de incidências entre 60 e 90° [53], pode-se verificar que o vetor campo elétrico soma é baixo para baixos ângulos de incidências. Especificamente, o vetor soma $E_{//x}^i + E_{//x}^r$ apresenta contribuição muito baixa para $E_{//x}$, como pode ser conferido do destaque da Figura 3.3 (veja detalhe). Por outro lado, a componente transversal ($E_{//z}$) combina-se construtivamente, no entanto, permanece muito baixa para baixos ângulos de incidências. Mas, em altos ângulos de incidências {entre 60 e abaixo de 90° [53]}, o termo $\sin^2 \Theta_1$ se torna predominante e, as experiências mostram que ângulos de incidências nessa faixa são os melhores para uso nas técnicas de reflexão. Nas proximidades de 90° os vetores estarão fora de fase.

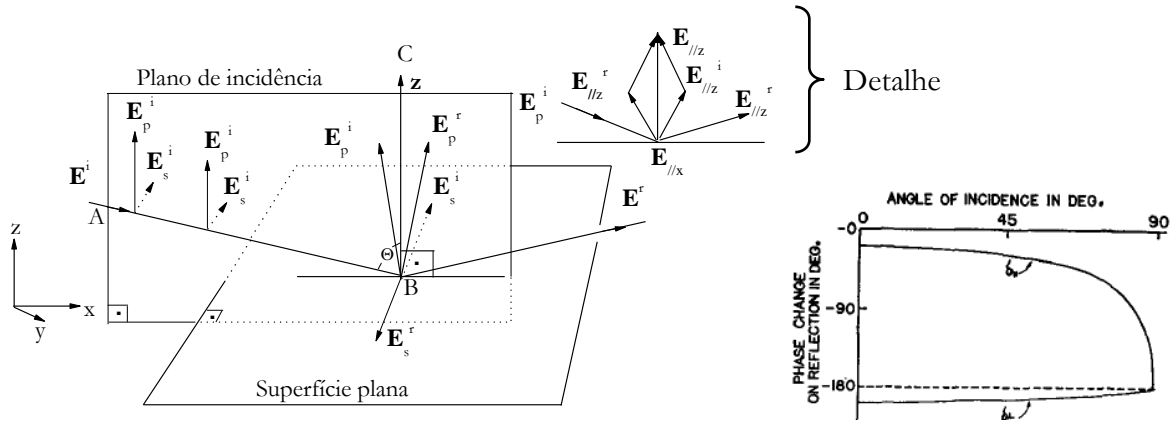


Figura 3.3. Esquema gráfico de representação da incidência e reflexão de uma onda plana por uma superfície plana. Os subscritos s e p se referem à luz linearmente polarizada com vetor frente de onda e propagação perpendicular e paralelo ao plano de incidência (ABC), respectivamente. Já i e r se referem à incidente e refletido, respectivamente. O vetor \mathbf{z} é a normal da superfície. À direita está a dependência da mudança de fase com o ângulo de incidência. Essa figura (à direita) foi copiada da referência [53].

Em resumo, de acordo com o formalismo da regra de seleção em superfície, a luz polarizada *s* não contribui para o sinal analítico de reflectância do que está na superfície. E, somente dipolos perpendiculares à superfície são ativos à luz polarizada *p* de componente longitudinal ao plano de incidência. Como foram demonstrados, altos ângulos de incidências são necessários para a aquisição de alta reflectância de camadas adsorvidas, mas isto não é por razões de naturezas geométricas. A obtenção de ângulos ótimos resulta de uma combinação apropriada da escolha da janela (por razões físicas e químicas também) e do primeiro ângulo de incidência (já que os outros dois são determinados pelos índices de refração do meio). As luzes polarizadas *s* e *p* são sensíveis ao que está afastado da superfície, isto é, ao que está dissolvido na camada fina em si tratando de sistemas espectroeletróquímicos de FTIR *in situ*.

A outra versão da teoria da regra de seleção em superfície foi elaborada por Pearce e Sheppard [59]. A interpretação se baseia na teoria do dipolo (carga) imagem [60] e assim os autores puderam explicar os espectros do eteno adsorvido em sílica suportada em metais. Uma ilustração está mostrada na Figura 3.4.

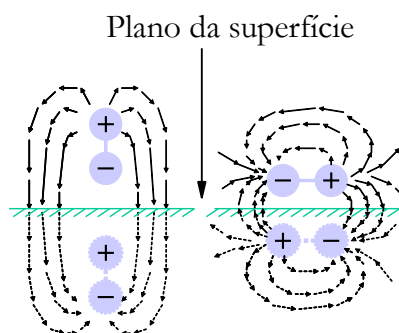


Figura 3.4. Esquema de representação de um dipolo (acima do plano da superfície) e a respectiva imagem (abaixo do plano da superfície), para uma molécula diatômica adsorvida na superfície, perpendicular (à esquerda) e paralelamente (à direita). As linhas do campo de forças estão indicadas: no par da esquerda há reforço da polarização e no par da direita há despolarição. Figura reproduzida da referência [59].

Como ponto de partida, numa superfície metálica, os dipolos oscilantes resultantes da interação do campo elétrico E , situados a uma distância d acima da superfície, induzem o aparecimento de dipolo virtual situado a uma distância d , abaixo da camada metálica [59,60]. A imagem do dipolo tem sinal invertido, em relação ao outro lado da superfície metálica. A origem desse dipolo virtual está associada à alta polarizabilidade dos elétrons de condução no metal.

O ponto essencial a ser destacado sobre essa teoria é que os dipolos perpendiculares à superfície, como os da esquerda na Figura 3.4, são os únicos a contribuírem para o espectro e, além do mais, têm a contribuição reforçada para a intensidade de banda em razão que a luz não

pode distinguir entre o dipolo adsorvido e a sua imagem (induzida) [60]. Já quanto aos dipolos paralelos à superfície, são despolarizados. A teoria do dipolo imagem tem sido incluída na elaboração de modelos para cálculos na análise de propriedades espectroscópicas, como intensidade de banda e frequências vibracionais.

Magnitude de banda

Quando um campo elétrico (\mathbf{E}) é aplicado em uma molécula, há uma alteração do momento dipolar (μ), isto é, distribuição de carga, de forma que μ_{total} passa ser a contribuição:

$$\mu_{\text{total}} = \mu_0 + \alpha_{zz} \times E_z \quad \text{eq. 3.19}$$

em que $\mu_0 = \sum q \langle r \rangle$ é o momento dipolar permanente; α_{zz} é o elemento (tensor) polarizabilidade na direção normal à superfície do eletrodo e E_z é a magnitude do campo elétrico normal à superfície. Com isto há uma reorganização da distribuição eletrônica e núcleos, para otimizar o sistema em um mínimo de energia, com relação ao campo. A função do movimento do núcleo é gerar uma nova estrutura geométrica em direção ao um novo equilíbrio - relaxação nuclear. Outra mudança orienta-se em otimizar a energia potencial de superfície e constitui o termo de curvatura de energia potencial de superfície. A total contribuição da energia vibracional inclui os dois termos, nos quais é quebrada a polarizabilidade, α . O campo elétrico causa mudanças no momento dipolar de um adsorbato através da função polarizabilidade [57]. A magnitude de banda (A) está relacionada com a polarizabilidade vibracional, $\alpha_v = (\partial\mu/\partial Q)^2$, da seguinte forma:

$$A_i \propto \alpha_v \quad \text{eq. 3.20}$$

O coeficiente de absorção integrada de Einstein, B , é $B \propto \mu_{z,fi}^2$, em que $\mu_{z,fi}^2$ é o quadrado do momento dipolar de transição [57]. A análise mais geral de A inclui as variáveis que constam na equação 3.11. Nessa equação, a quantidade o grau de recobrimento na superfície e a orientação dos dipolos são importantes contributivos para A . Esse é um aspecto teórico para o tratamento de A .

A magnitude ou intensidade de banda integrada ou mais precisamente a quantidade $\Delta R/R_0$ (Figura 3.5) é a medida experimental adquirida nas experiências de espectroscopia de absorção/reflexão. As frequências, larguras, formas das bandas, por exemplo, são características associadas e diretamente obtidas dos espectros, isto é, da banda. A discussão aqui é elaborada pensando-se em sistemas de camada de adsorbatos na técnica de FTIR *in situ* aplicada à eletroquímica.

Experimentalmente, a magnitude de A_i resulta da integração da curva na Figura 3.5 nos limites de ν_1 até ν_2 . A dificuldade essencial é que não há uma relação quantitativa entre a magnitude de A_i e a quantidade de adsorbato responsável por A_i [61,62] e em si tratando do sistema de camada fina, adicionalmente, há perdas de produtos solúveis por difusão da zona do caminho ótico do feixe da radiação IR. Quanto a esta última questão, Deiner e Nart [62] mostraram que é possível uma calibração para essas perdas por difusão.

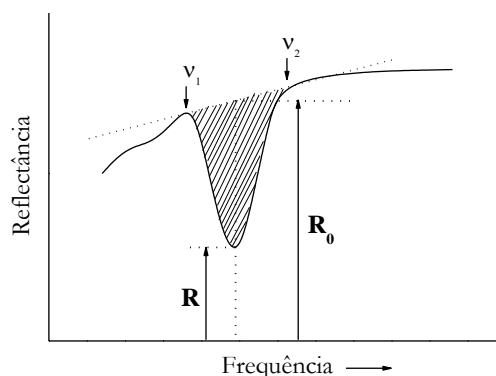


Figura 3.5. Esquema gráfico da definição da intensidade de banda integrada. R_0 é a posição da linha para a reflectância da superfície sem a presença de adsorbato ($\theta_i = 0$) e R é a posição da linha para a reflectância da superfície recoberta com adsorbato ($\theta_i \neq 0$).

Para a análise da quantidade em superfície, a predominância de interações intermoleculares inviabiliza o uso da teoria de Lambert-Beer [isto é, $I = I_0 \exp(-4\pi k l / \lambda)$ para uma frequência ν ; $k = f(\text{concentração})$; l é a distância do caminho ótico] para tratar da relação entre θ_i [ou c (mol L^{-1})] e A_i . Não somente há fortes interações laterais, como também há o que se denomina transferência de intensidade de banda emprestada, cuja essência se concentra no fato que a combinação dos modos vibracionais de diferentes osciladores se dá com o definhamento ou cancelamento do campo elétrico nos osciladores de baixas frequências e, por conseguinte, a redução da absorvância. Todavia, ainda nessa combinação, há o reforço do campo para os osciladores de mais alta frequência e, por conseguinte, aumento da absorvância [23,63]. Um exemplo desse tipo de efeito está mostrado na Figura 3.6. Esse espectro se refere à absorção-reflexão no potencial 0,60 V de uma monocamada da mistura de ^{12}CO 54% e ^{13}CO 46%, a qual foi adsorvida na superfície Pt(15 15 14) em HClO_4 0,10 mol L^{-1} sob 0,10 V.

Considerando-se que não há preferência de adsorção do $^{12}\text{CO}^L$ ($\sim 2.060 \text{ cm}^{-1}$) em detrimento da adsorção do $^{13}\text{CO}^L$ (2.006 cm^{-1}) - hipótese esta válida tendo em vista que a

composição dos gases injetados foi similar à composição dos CO_2 's produzidos - vê-se que a magnitude da banda relativa ao $^{12}\text{CO}^L$ é reforçada em detrimento da redução da intensidade de banda relativa ao $^{13}\text{CO}^L$. A banda que aparece em 1.833 cm^{-1} certamente deve ser a contribuição dos dois tipos de CO_{ads} na forma ponte.

Não há conclusões claras nos resultados das análises de A_i em função de E estático. Há tempos Lambert [64] propôs um formalismo onde foi previsto que A_i deveria diminuir com aumento de E estático. Em se tratando de dados experimentais eletroquímicos para a eletrooxidação do CO, têm-se surigido que a polarizabilidade, α , deve diminuir com o aumento do potencial do eletrodo, E , para mais positivo [65], conclusão motivada unicamente pelo fato de que a intensidade de banda do CO foi observada diminuir quando o potencial externamente aplicado era propositalmente aumentado para valores mais positivos [65]. Por outro lado, há razões experimentais que atestam que A_i aumenta com o aumento de E , tanto em ambiente não aquoso [66] quanto em condição eletroquímica [67]. O interessante é que o tipo de superfície utilizada por esses autores só permite a adsorção de apenas CO linear, que é a superfície Pt(110) sub-saturada com CO. Em todos esses casos, a polarizabilidade é inserida como conceito central. Mas, sabe-se que, induzida pela variação do potencial do eletrodo, é certo que propriedades dielétricas devem variar em função das construções e destruições de ordem na parte rígida da dupla-camada elétrica.

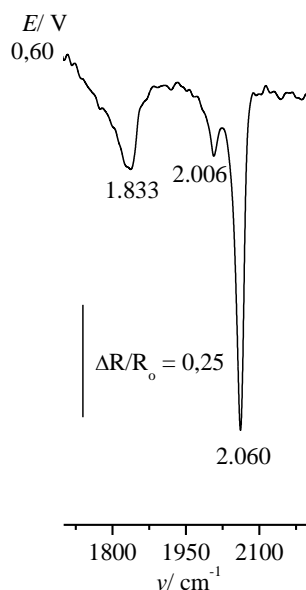


Figura 3.6: Espectros coletados em 0,60 V para a eletrooxidação de uma monocamada da mistura ^{12}CO (54%) e ^{13}CO (46%) em Pt(110). O espectro contém uma média de 54 scans e o espectro de referência foi tomado como o último espectro, quando já não havia mais CO adsorvido. $T \cong 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Sobre a difusão e a interconversão de simetria do monóxido de carbono adsorvido

O modelo básico para a interpretação da difusão em superfície deriva da proposta de Arrhenius para a energia de ativação, isto é $A_i = A_i^0 \exp(-E_i/k_B T)$. Analogamente, tem-se que [68]:

$$D_i = D_i^0 \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \quad \text{eq. 3.21}$$

em que D_i ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) é o coeficiente de difusão; E_D (J mol^{-1}) é a energia de ativação de difusão; k_B é a constante de Boltzmann e T (K) é a temperatura. D_i é de natureza microscópica, ao passo que na equação 3.21 D_i^0 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) também o é. D_i^0 é quase sempre estimado através de teorias (como a teoria do estado de transição), em razão de dificuldades de experimentais de se sondar os passos elementares da difusão em escala atômica. Da equação 3.21, D_i^0 e E_D são, de acordo com a equação 3.21, independentes de T .

A energia térmica de superfície a 300 K é da ordem de $75,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\sim 3RT$) [68(a)], que está bem abaixo dos valores de energia de adsorção para muitos metais, que são da ordem de 60...200 kJ mol^{-1} [68(a)]. As condições, portanto, de alta requisição de energia para que ocorra a difusão, em UHV, acredita-se que se dá por flutuações de energia em pontos na superfície [68(a)]. E, para que ocorra a difusão, é necessária a formação de sítios desocupados e caminhos livres nas proximidades de quem potencialmente difundirá. De outro modo, em outro mecanismo de difusão, um interstício migra entre dois sítios ocupados e, ocupa uma posição posterior de equilíbrio entre essas duas posições. O primeiro mecanismo terá aqui uma atenção mais demorada, por razões de análises deste trabalho.

De um ponto de vista teórico, na ausência de gradiente de potencial químico, as partículas movem-se randomicamente e D_i pode ser descrito por [68(b)]:

$$D_i \propto \langle L^2 \rangle \times \mathfrak{f} \quad \text{eq. 3.22}$$

Este mecanismo é de apenas um salto em uma reta, dado pelo deslocamento L (cm), podendo ser tanto em direção para frente quanto para trás, a uma frequência de tentativas de saltos \mathfrak{f} (s^{-1}). O termo $\langle L^2 \rangle$ é o deslocamento médio quadrático. Assim, considerando-se uma espécie genérica C_i , as situações inicial e final de C_i pendentas entre dois sítios em superfície podem ser representadas por:



sendo C'_i a nova posição mais estável em um sítio ($*$) de mesma geometria, de forma que C_i é equivalente a C'_i uma vez que apresentam simetrias de adsorção similares. Todavia, considerando-se que entre os passos de C_i em direção a C'_i existam etapas intermediárias cuja fixação é

energeticamente menos favorável com relação às duas posições inicial e final (C_i e C'_i), as situações da equação 2.23 podem, a partir da Teoria do Estado de Transição, ser desdobradas nos seguintes passos:



em que $C_i \equiv C'_i$ está significando que a mudança da posição de C_i em superfície é finalizada em um sítio equivalente ao sítio inicial e, $C_i^\#$ é um estado transitório da mudança de sítio, cuja estrutura é desconhecida.

Aplicando essa teoria para o mecanismo de mudança de sítio com apenas um único salto, consegue-se facilmente (veja apêndice A) chegar até a equação 3.22, dado que \mathcal{F} agora é a frequência de decomposição do complexo ativado, ou se chegar também à equação 3.21. Seguindo-se isto, com algumas transformações adicionais, uma formulação macroscópica mais geral para o coeficiente de difusão pode ser representado na forma:

$$D_i = \langle L^2 \rangle v_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad \text{eq. 3.25}$$

em que, no equilíbrio termodinâmico, $\Delta H - T \times \Delta S = \Delta G$ (J mol^{-1}); $v_0 = (k_B \times T)/h$ dado em s^{-1} .

Desse formalismo, para o CO em superfície a experiência sugere as seguintes observações [69]: (i) o mecanismo de difusão é governado por D_i^0 , que descreve a probabilidade de choques inelásticos entre moléculas de CO adsorvidas vizinhas que, a saber, este fator aumenta exponencialmente com a diminuição do grau de recobrimento do CO; (ii) a energia de ativação de difusão diminui linearmente com o aumento do grau de recobrimento, $\theta_{\text{CO}} \{E_D = E_D^0 + r \times \theta$ e $\Delta G_{\theta}^0 = \Delta G_{\theta \rightarrow 0}^0 + r \times \theta$, r (J mol^{-1}) é o parâmetro de interação de Frumkin [69]}; (iii) o valor da constante de difusão é elevado para menores graus de recobrimentos. Os apotamentos (i) e (ii) são válidos para $0,36 < \theta_{\text{CO}} < 0,80$, de maneira que θ_{CO} nessa referência deve, seguramente, refletir o valor médio em todos os pontos da superfície.

Quantitativamente para o monóxido de carbono adsorvido em condições de UHV, D_{CO} é estimado estar entre $10^{-3} \dots 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $D_{\text{CO}}^0 \cong 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [68(b,c)]; mas em condições eletroquímica, $D_{\text{CO}} \cong 10^{-11} \dots 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $D_{\text{CO}}^0 \cong 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [69]. Há um mecanismo implícito em D_i^0 que cautelosamente precisa ser avaliado.

De se notar em D_i^0 e, considerando-se o mecanismo de difusão implícito, a dissipação da energia nas vizinhanças quando uma molécula colide implica em uma diminuição da probabilidade que essa molécula virtualmente teria para mudar de posição na superfície, que por sua vez tem implicação com o padrão de distribuição de CO em superfície. Isto tem uma consequência

importante que, para baixos graus de recobrimentos θ , considerando-se o modelo da Teoria de Aproximação de Campo Médio, a alta probabilidade da difusão se dá com o esvaziamento de sítios nas proximidades de uma molécula. Assim, ainda que um fator de repulsão, $r = f(\theta)$, seja o mais alto para $\theta = 1$, a probabilidade da difusão é nula em razão de que o valor de D_i^0 é muito baixo para uma superfície completamente preenchida, de forma que não há caminho livre para locomoção de uma molécula adsorvida, em condição em que $\theta = 1$. Portanto, para altos valores de recobrimentos, $r = f(\theta_{CO})$ é alto, que implica em E_D é baixa, mas D_i^0 é muito baixo! O modelo de difusão acima resulta em um baixo valor de D_0 , ou baixa probabilidade de difusão em superfície. A análise da probabilidade de difusão em superfície revela maiores limitações para a ocorrência da difusão em superfície, se nessa superfície houver competição por sítios para adsorção.

Para a interface eletroquímica, poderemos extrair algumas consequências daquilo. Primeiro porque na interface eletroquímica a superfície do substrato encontra-se rodeada de ânions, moléculas de água e hidrogênios adsorvidos. Segunda e, tratando-se da eletrocatalise da oxidação do CO, um mecanismo de competição por sítios de adsorção, como é o mecanismo Langmuir-Hinshelwood, pode resultar em uma diminuição da velocidade da reação. Para $\theta_{CO} = 1$, se há difusão em superfície, esta não pode ser governada e explicitada por D_i^0 para “longos” caminhos livres médios, isto porque na interface eletroquímica, as condições são favoráveis para o surgimento de um θ_{CO}^{local} que não reflete o θ_{CO}^{total} . Daí a reconstrução entre as super-estruturas $p(2 \times 2)-3CO$ e $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23,4^\circ-13CO$ precisa ser melhor interpretada, com um mecanismo de deslocamento em curtas distâncias em uma “ilha” de moléculas de CO adsorvidas. Isto abre caminho para uma contabilidade possível do que se passa na camada compacta do CO, em curso de reação e mudanças moleculares de posições em superfície, com θ_{CO}^{local} máximo ou não!

As vias $CO^L \rightleftharpoons [CO^a]^\# \rightarrow CO^P$ e $CO^P \rightleftharpoons [CO^b]^\# \rightarrow CO^L$ {com $[CO^a]^\#$ e $[CO^b]^\#$ os tipos prováveis de coordenação transitórias das moléculas de CO} são importantes a serem consideradas para uma melhor análise de D_{CO} , em harmonia com a hipótese de flutuações de carga na superfície do metal que, por conseguinte, tem que ver com $M_d \leftarrow CO_{5\sigma}$ e com $M_d \rightarrow CO_{2\pi^*}$. Nessas circunstâncias, na interface eletroquímica, a difusão – de livre caminhos médios – do CO parece ser um evento pouco provável. Daí que sendo a difusão um evento pouco provável, a cinética no modelo Langmuir-Hinshelwood precisaria ser modificada, já que a ausência ou muito baixa difusão do CO invalida as premissas básicas dos modelos correntemente apresentados na literatura.

As razões para a estabilidade de uma forma de adsorção do CO quando há variação na diferença de potencial externamente aplicado, estão interligadas com o mecanismo de retrodoação de carga da superfície para o CO nela adsorvida. Esse tema foi discutido com certos detalhes em itens anteriores. Todavia, os mecanismos pelos quais estas mudanças de sítios se processam não são conhecidos, embora intercâmbio entre sítios seja uma evidência experimental [70,71]. É provável que ele tenha uma forma geral como a que foi brevemente sugerida acima?

Aspectos eletroquímicos sobre a adsorção do monóxido de carbono

No item anterior foram abordados aspectos moleculares a respeito do monóxido de carbono adsorvido, tanto sob condição de UHV quanto sob eletroquímica. No presente tópico serão considerados aspectos macroscópicos, mas acessados por técnicas eletroquímicas. As técnicas eletroquímicas não podem informar distintamente a natureza química de uma espécie envolvida no processo gerador de densidade de corrente, isto é., saber se a reação que gera uma densidade de corrente de redução é, por exemplo, proveniente da adsorção redutiva catiônica ou se é aniônica. Mas técnicas eletroquímicas podem ajudar em *insight* sobre a carga na interface metal/solução. Daí poder-se-ia associar essas informações ao efeitos seletividade de simetria de adsorção e transição entre simetrias de adsorção do CO na estrutura compacta que molécula forma adsorvida, etc. Para isso, apresentar-si-á a noção de carga na interface eletroquímica.

Na ausência de adsorção específica ($F \times \Gamma_{\text{ânion}} = 0$), a densidade de carga total (σ^t) na interface metal/solução pode ser analiticamente reportada por [72]:

$$\sigma^t = \sigma^M + F \times \Gamma_{\text{OH}} - F \times \Gamma_{\text{H}} \quad \text{eq. 3.26}$$

onde σ^M é a densidade de carga livre sobre o metal ($\text{Coulomb} \times \text{cm}^{-2}$); Γ_i ($\text{mol} \times \text{cm}^{-2}$) são os excessos termodinâmicos e F ($\text{Coulomb} \times \text{mol}^{-1}$) é a constante de Faraday.

Em uma solução de HClO_4 0,10 mol L^{-1} , a superfície Pt(111) carrega uma carga positiva na região de potenciais da dupla-camada elétrica [73]. Na ausência de adsorção específica, o excesso da densidade de carga interfacial metal/solução corresponde à carga livre (do metal) e ao excesso da densidade de carga eletrônica, isto é., de íons, de dipolos adsorvidos, etc., e, o sinal da carga depende da posição do potencial com relação ao potencial de carga zero. Na região interfacial metal/solução existe uma situação de potencial ideal em que não há excesso de carga, que é o potencial em que $\sigma^t = 0$ na equação 3.26. O potencial em que isto ocorre denomina-se potencial de carga zero, $E_{\sigma=0}$, [74]. Esta definição pressupõe a não transferência de carga na interface (mesmo proveniente da adsorção de uma espécie neutra ou carregada), o que permite distinguir

dois casos operacionais [75,76]: (1) para um valor de potencial denominado potencial de carga livre zero ($E_{\sigma=0}^l$), no qual não há excesso de densidade de carga {mesmo carga de processos não-faradaicos (σ^f), como proveniente de adsorção} na interface metal/solução; (2) outro para um valor de potencial denominado potencial de carga total zero, ($E_{\sigma=0}^t$), no qual a densidade de carga de processos faradaicos (σ^{far}) associadas com a adsorção/dessorção de hidrogênio e adsorção (sem a transferência total de unidade de carga elétrica) de ânions (σ^f) é zero, isto é, $\sigma^{\text{far}} + \sigma^f = \sigma^t$ é igual a zero. Somente o potencial de carga total zero é experimentalmente acessível, mas desde que não haja adsorção específica, pode-se considerar a seguinte aproximação [76]: $E_{\sigma=0}^l \cong E_{\sigma=0}^t$. E, da mesma forma que ocorre com o potencial, podem-se distinguir dois tipos de capacidade: uma capacidade total, que envolve processos de adsorção com transferência de carga e a capacidade da dupla-camada, que corresponde à variação da carga livre zero, com o potencial. Portanto, existe uma situação experimental em que σ^M pode ser cancelada com as cargas provenientes do lado da solução, somente!

A determinação experimental do valor do potencial de carga total zero é possível por diferentes metodologias, mas não é uma tarefa trivial. O método direto para determinar o $E_{\sigma=0}$ é através do máximo da equação eletrocapilar $(\partial\gamma/\partial E)_{T,P,\mu} = 0$ que coincide com o potencial de máxima tensão superficial (γ), mas esse método é válido somente para eletrodos líquidos [74]. Para eletrodos sólidos, a determinação é indireta. Assim, com base na Teoria de Gouy-Chapman, o $E_{\sigma=0}$ pode ser identificado como o potencial de mínima pseudo-capacitância diferencial, mas a teoria só é válida para eletrólitos diluídos e simétricos [77(a)] ou por meio de medida de impedância em eletrólito diluído [77(b)]. Entretanto, para metais como Pt, Pd, não há produção de mínimo na pseudo-capacitância pela Teoria de Gouy-Chapman, o que tem sido atribuído a efeitos de interação de dipolos das moléculas da água [77(b)]. Nesses casos, têm sido aplicadas outras estratégias mais eficientes, como a técnica de deslocamento de carga gerada pela adsorção do CO [73,75,76,78]; ou por FTIR *in situ*, a partir da análise das condições interfaciais de súbita e larga mudança na frequência de estiramento da água interfacial, associada com a carga da interface [79]; ou por estratégia experimental em condições de UHV, a partir da análise da função trabalho [80]. Por todas essas estratégias os valores determinados estão entre 0,30 e 0,35 V vs. ERH para Pt(111)|HClO₄ 0,10 mol L⁻¹, o que representa diferenças muito elevadas entre os valores experimentais das diferentes estratégias.

No método de deslocamento de carga pela adsorção de CO identifica-se o potencial de carga total zero como aquele no qual a carga deslocada é desprezível [73,75-77,81]. Este método

foi utilizado nas determinações dos potenciais de carga total zero na Figura 3.7. Conforme se vê, para Pt(111) $E_{\sigma=0}^t \cong 0,35$ V, implicando que $E_{\sigma=0}^t$ está dentro da chamada região de adsorção/dessorção de hidrogênio. Com isto, com base na eq. 3.26, $E_{\sigma=0}^t = 0$ se há compensação de carga da adsorção de hidrogênio pela carga livre de sinal oposto, no metal, já que $\Gamma_{OH} = 0$, mostrando que, defato, não há um potencial de carga zero.

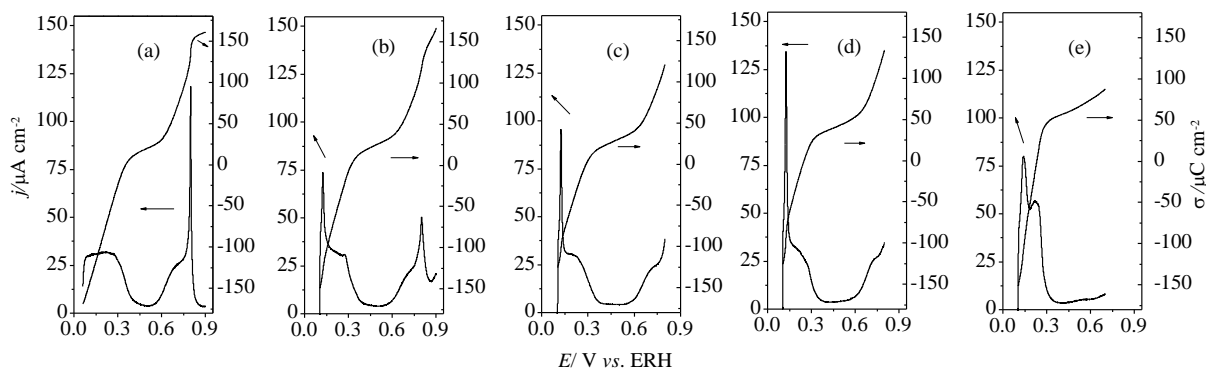


Figura 3.7: Semi-ciclos voltamétricos a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ em direção positiva, a partir de $0,10 \text{ V}$, para as superfícies monocristalinas $\text{Pt}(hkl)$ em HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e as respectivas curvas de densidade de carga (integrada) para cada superfície. Estão indicados os potenciais de carga total zero: (a) $-E_{\sigma=0}^t[\text{Pt}(111)] = 0,35 \text{ V}$; (b) $-E_{\sigma=0}^t[\text{Pt}(10 10 9)] = 0,31 \text{ V}$; (c) $-E_{\sigma=0}^t[\text{Pt}(776)] = 0,28 \text{ V}$; (d) $-E_{\sigma=0}^t[\text{Pt}(554)] = 0,24 \text{ V}$ e (e) $-E_{\sigma=0}^t[\text{Pt}(110)] = 0,23 \text{ V}$ ⁱⁱⁱ.

O valor de $E_{\sigma=0}^t$ para a interface $\text{Pt}(111)/\text{CO}$ em HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ tem sido estimado ser $1,10 \pm 0,40 \text{ V vs. ERH}$ [73]. Esse valor é cerca de $0,80 \pm 0,40 \text{ V}$ mais alto do que para a interface $\text{Pt}(111)$ em HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ sem CO adsorvido. A adsorção de moléculas orgânicas (como o CO) altera o potencial de carga total zero porque a adsorção dessas moléculas na interface eletroquímica ocorre com transferência parcial de carga e deslocamento de molécula de água da interface, alterando, com isto, a densidade de dipolos na superfície do metal. Em geral a adsorção do CO é realizada em $0,10 \text{ V vs. ERH}$, porque supostamente este valor está próximo do

ⁱⁱⁱ As curvas que dão os $E_{\sigma=0}^t$ podem ser construídas a partir de dados experimentais da carga de deslocamento pela adsorção do CO em vários potenciais muito próximos, até que seja atingido o potencial em que a carga deslocada é desprezível. Obviamente que esta metodologia só pode ser aplicada a potenciais onde não ocorre a eletrooxidação deste. Daí se consegue, experimentalmente, acessar o potencial de carga total zero. Todavia, a forma como as curvas da Figura 2.7 foram construídas baseia-se na integração da equação $j/v = (\partial q/\partial E)_{\mu}$, em que j é a densidade de corrente; v é a velocidade de varredura; q é a densidade de carga deslocada; E é a diferença de potencial aplicada e μ é o potencial químico dos componentes da solução. A integração da curva leva em conta o potencial em que o CO foi adsorvido e a densidade de carga deslocada nesse potencial. A carga da integração é subtraída da carga escolhida naquele ponto (potencial do eletrodo) e também da carga experimental naquele mesmo ponto, que corresponde ao potencial de adsorção. Daí a escolha da constante de integração, que é a densidade de carga experimental deslocada no potencial de adsorção E_{ads} , e os limites de integração são de E_{ads} , até E , que é o limite extremo da varredura em direção a potenciais mais positivos.

denominado o potencial de carga livre zero, $E_{\sigma=0}^1$, que segundo Paya *et al.* [81] são situações de potenciais em que as interferências de naturezas faradaicas são menos freqüentes. Mas essa metodologia de extrapolação fora criticada por Weaver [80], já que o $E_{\sigma=0}^1$ ainda estaria localizado na região onde ocorre adsorção de hidrogênio.

Exemplos das condições de carga na superfície eletrificada em “função” do potencial aplicado estão mostrados na Figura 3.7. Vê-se que a distribuição de carga na superfície (σ) passa pelo valor nulo. Disto podemos derivar que as condições para a adsorção do CO têm que ver com as condições de densidade de carga na interface metal/solução, porque a carga do metal deve está associada com a otimização das energias das formas de adsorção do CO e, também para um mesmo tipo de superfície, superfície negativamente mais carregada permite a obtenção de mais alto grau de recobrimento superficial, mas não há uma relação linear entre da densidade de carga deslocada e o grau de recobrimento.

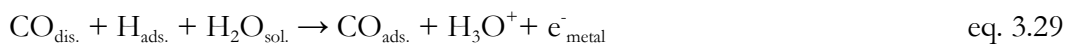
A função trabalho do metal (Φ^M) é uma quantidade que oferece informações diretas a respeito das propriedades eletrônicas do condutor e, esta quantidade apresenta direta correlação com o potencial de carga zero ($e_0 \times \Delta E = \Phi^M$) através de [82]:

$$E_{\sigma=0} = \Phi^M/e_0 + E_k \quad \text{eq. 3.27}$$

E_k é relativo à queda (barreira) do potencial de referência (“potencial absoluto”) e é constante para um mesmo eletrodo de referência. Como Φ^M e $E_{\sigma=0}$ são medidos em condições experimentais diferentes, essas informações não podem ser utilizadas com o *status* de quantidades relativas a uma mesma superfície. Todavia, a interligação existente entre Φ^M e $E_{\sigma=0}$ sugere uma importante influência das características de Φ^M no valor experimental de $E_{\sigma=0}$. Dessa maneira, sabe-se que Φ^M é uma propriedade que depende da natureza química do metal, mas também da estrutura atômica da superfície, o que faz de Φ^M uma propriedade anisotrópica [83] e, de modo semelhante, experimentalmente tem-se observado que o valor de $E_{\sigma=0}$ depende da natureza química e, para um mesmo metal, adicionalmente, depende da orientação cristalográfica, de modo que $E_{\sigma=0}$ se torna menos positivo à medida que n aumenta para as superfícies Pt(S)-[(n-1)(111)×(110)] [76]. Essa tendência está expressa na Figura 3.7.

A equação 3.27 não leva em conta do efeito do solvente. Assim, dado que não ocorrem mudanças vindas de E_k $\{E_k = \Delta G_i / ne^-$ [84], ΔG é a variação da energia livre de Gibbs e n é o número de elétron}, essa equação deve ser modificada afim de incorporar os efeitos oriundos do lado da solução, mas retornar-si-á a esse assunto no item seguinte.

Prosseguindo, na interface eletroquímica (equações 3.29-3.31) ou UHV (equação 3.28), a adsorção do CO pode ser simplificada expressa pela seguinte seqüência de passos:



onde os sub-índices dis., sol. e ads. significam dissolvido, na solução e adsorvido, respectivamente. Aqui o símbolo $*_{\text{Pt}}$, bem como em toda esta Tese, tem o significado de sítio ativo e não se refere a uma configuração específica de átomos na superfície do metal, de modo que se ignora completamente qualquer geometria de adsorção particular que o CO ou ânions (A de carga z) possam apresentar. A irreversibilidade da equação 3.28 tem sido discutida em termos do grau de recobrimento e pressão parcial do CO [85]. Entretanto, em sistemas eletroquímicos, a adsorção do CO não é completamente irreversível [86], o que indica que as moléculas de CO adsorvidas possam estar em equilíbrio dinâmico com moléculas do CO que estão dissolvidas, dando a reversibilidade para a equação 3.31.

Das equações 3.29-3.31, uma molécula do CO da solução pode ser adsorvida irreversivelmente, tanto pela reação de deslocamento de hidrogênios atômicos, ânions ou moléculas da água adsorvidas. Lebedeva *et al.* [87] sugeram que o processo de preenchimento da monocamada de CO envolve primeiramente a ocupação de sítios quinas e degraus e, apenas por fim, as terraças (111) são ocupados. Isto tem que ver com a difusão do CO em superfície na interface eletroquímica.

De uma maneira geral, em uma solução aquosa de um eletrólito cujo ânion interage (especificamente ou não) com a superfície eletrificada (como é caso dos ânions do ácido sulfúrico), as rotas de reações químicas possíveis que as moléculas de CO podem experimentar, bem como o respectivo sítio de adsorção, podem ser racionalizadas da seguinte forma: (i) CO pode ser adsorvido, reagir e formar CO_2 que deixa a superfície liberando sítios superficiais previamente ocupados. Neste caso, os sítios que foram desocupados podem (ii) ser reocupados por um ânion ou molécula de água ou podem (iii) ser ocupados por outra molécula de CO, caso ainda haja CO dissolvido. Estas possibilidades dependem de condições experimentais e as hipóteses assumidas para aquela formulação geral tratam os sítios ativos como equivalentes, independentemente da natureza química, estrutural etc. dos adsorbatos. Uma parte dessas rotas de reações pode ser inferida a partir da análise da Figura 3.7.

Sobre a interação da água com a interface eletrificada

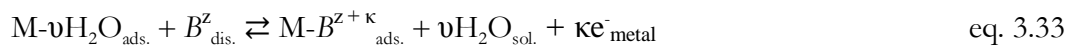
Antes de se iniciar a discussão sobre o mecanismo da eletrocatalise da oxidação do CO, é essencial que também se discuta um pouco a respeito da água na interface eletroquímica. Na literatura, a forma como se discute a eletrocatalise da oxidação de moléculas orgânicas (isto é, CO, metanol, formaldeído, etanol, etc.), deixa a entender que há certa consideração menor para possíveis influências que a água possa impingir no processo da reação, tanto do ponto de vista das vias como da cinética.

De duas formas a adsorção da água pode afetar a constante de velocidade de uma reação que ocorre em superfície: (1) diretamente, se a água é um reagente na reação e (2) indiretamente, se a adsorção da água afeta a acessibilidade da superfície às espécies reagentes. Assim sendo, a água afeta a eletrooxidação do CO tanto pelo mecanismo (1), no qual a água atua como fonte de oxigênio externo, quanto pelo mecanismo (2), pelo qual a adsorção da água se dá como uma reação de deslocamento (equação 3.32), podendo competir por sítios, influir nas constantes e vias de reações (ou pelo menos em uma das vias). Há ainda a possibilidade de haver um tipo de influência não-local, em que a adsorção da água pode influir, via substrato, nas propriedades eletrônicas de sítios [88]. E, como outra razão, a água é a espécie em maior quantidade na solução ($55,5 \text{ mol L}^{-1}$) nas proximidades aonde ocorrem as reações (eletro)químicas.

Para ilustração está mostrado um esquema geral de uma reação de deslocamento na equação 3.32:



M é o metal, ν é o número de moléculas de água desorvida e B_i é uma molécula (sem carga líquida) que desloca água adsorvida, podendo ser o monóxido de carbono ou outra espécie orgânica (formaldeído, metanol, acetaldeído, etanol, etc.). Interessante que, considerando-se que B_i é uma molécula como o CO, a reação de eletrooxidação do CO envolve, posteriormente, moléculas de água nas proximidades dos deslocamentos da água. Mas, se B_i for um íon de carga z , a equação da eletrosorção reversível pode ser [89]:



em que z é a carga do íon em solução $z + \kappa$ é a carga do íon em estado adsorvido e κ é o coeficiente de carga transferida, $\kappa = z_{\text{ads.}} - z$. Todavia, nas condições de potenciais em que normalmente se escolhe para a adsorção do CO, há apenas deslocamento de hidrogênio adsorvido e verifica-se (no presente trabalho) que para Pt(111) | HClO₄ 0,10 mol L⁻¹ $\theta_H \cong 0,80$.

Das discussões que se seguem, o potencial externamente aplicado reflete no grau de interação que a molécula da água tem com o substrato eletrificado. De acordo com o item anterior, isto nos remete às variáveis elétricas densidade de carga e valor do potencial (interfacial), além do importante sinal da carga interfacial metal/solução. Se reportada a um nível mais profundo, segundo Trasatti [90], a mudança do potencial (próximo da superfície) em decorrência do contato da superfície do metal com a solução pode ser quebrada em quatro termos: um termo função trabalho (Φ^M); um termo eletrônico ($\delta\chi^M$); um termo dipolar [$g^s(\text{dip.})$] e um termo molecular [$g^M_s(\text{ion})$]. Assim, tem-se na totalidade [90]:

$$E = \Phi^M/e_0 + \delta\chi^M - g^s(\text{dip.}) + g^M_s(\text{ion}) - E_{\text{abs.}}(\text{ref.}) \quad \text{eq. 3.34}$$

Φ^M é a função trabalho do metal (já definida em ocasiões anteriores); $\delta\chi^M$ é a contribuição a Φ^M causada pela mudança na estrutura eletrônica da superfície (*electron spillover*); $g^s(\text{dip.})$ é a componente do potencial de superfície devido à orientação dos dipolos do solvente (e o sinal negativo surge do fato que o do lado da solução é oposto ao do lado do metal); $g^M_s(\text{ion})$ é a contribuição da carga livre para a queda do potencial associada com o excesso de carga iônica de contra-carga da dupla camada elétrica; $E_{\text{abs.}}(\text{ref.})$ já foi definido no item anterior e é estimado ser $\sim 4,60$ V [80]. A equação 3.34 é uma forma completa de se escrever $\Phi' = \Phi^M + \Delta\Phi^M$, em que $\Delta\Phi^M$ é a variação de Φ^M em decorrência do contato do metal com o solvente. A função trabalho é uma propriedade do sólido, mas os outros três termos [exceto $E_{\text{abs.}}(\text{ref.})$], são propriedades da interface [90].

Na ausência de adsorção específica de íons, a densidade de carga livre que cruza a interface devido à contribuição do excesso de íons é nula, isto é, $g^M_s(\text{ion})$ é nula! Assim, a expressão 3.34 pode ser reduzida a:

$$E_{\sigma=0} = \Phi^M/e_0 + [\delta\chi^M - g^s(\text{dip.})]_{\sigma=0} - E_{\text{abs.}}(\text{ref.}) \quad \text{eq. 3.35}$$

Desde que o termo interfacial ou termo de hidrofobicidade $[\delta\chi^M - g^s(\text{dip.})]_{\sigma=0}$ resulta de interações moleculares interfaciais [91], ele pode ser agregado em um termo único X e a expressão 3.35 pode ser redefinida na forma:

$$E_{\sigma=0}(hkl) = \Phi^M/e_0(hkl) + X_{\sigma=0}(hkl) + \text{constante} \quad \text{eq. 3.36}$$

em que o termo constante inclui o termo do eletrodo de referência.

Com base nessas expressões 3.35 e 3.36, o potencial de carga zero apresenta uma forte dependência com as propriedades químicas e de superfície do metal (como está na Figura 3.7), mas também com o termo de hidrofobicidade, que por sua vez também depende da composição química do substrato (eletrificado), como se pode deduzir a partir do efeito Smoluchwski [7,83].

Assim, um largo valor do termo de hidrofobicidade, $[\delta\chi^M - g^s(\text{dip.})]_{\sigma=0}$, sugere uma forte interação metal/solução [91]. Se a água se adsorve na superfície e, por conseguinte, com transferência parcial de carga, a equação acima não vale mais, e o sinal e carga da superfície do metal irá definir a orientação preferencial dos dipolos das moléculas da água. Dessa forma, se há água adsorvida, ela pode agir não-localmente, isto é, induzindo indiretamente alterações nas condições energéticas de sítios de adsorção via condução de elétrons. (Para conferir este detalhe, veja-se o próximo item em que são apresentados argumentos físicos para ocorrência do mecanismo Langmuir-Hinshelwood pelas bordas das ilhas dos CO's, em razão da mudança local em Φ^M).

De fato, o potencial de carga zero baliza uma região de distribuição das preferenciais orientações dos dipolos das moléculas da água. Com isto, Iwasita *et al.* [79] para a interface Pt(111)|HClO₄ 0,10 mol L⁻¹ puderam estimar o $E_{\sigma^t=0} \cong 0,30$ V vs. ERH, que foi relacionado com o potencial em que houve uma drástica alteração da frequência de estiramento ν_{OH} , entre 3.600-3.000 cm⁻¹. García-Aráez *et al.* [92,93] têm confirmado por *Laser Pulsed* a existência de um potencial de máxima entropia ($E_S^{\text{máx.}}$), que coincide experimentalmente com o $E_{\sigma^t=0}$, mas essa coincidência é apenas com o $E_{\sigma^t=0}$ determinado por carga de deslocamento por adsorção de CO. Em $E_S^{\text{máx.}}$ não há uma orientação preferencial dos dipolos das moléculas da água. A razão física é que há uma distribuição aleatória dos dipolos das moléculas da água na ausência de carga líquida em $\sigma^t = 0$. Quando $E < E_S^{\text{máx.}}$ as moléculas de água estão preferencialmente orientadas com os hidrogênios em direção para a superfície, isto em razão que a superfície tem excesso de carga negativa (Figura 3.7). De outra forma, quando $E > E_S^{\text{máx.}}$ as moléculas de água têm os oxigênios orientados em direção à superfície do metal. Para potenciais acima do potencial de carga zero, a interação da água com a superfície se torna muito forte à medida que E aumenta. Iwasita *et al.* [79] sugeriram que nessa situação o enfraquecimento da ligação H–OH ‘caminha’ em direção à formação de OH_{ads.} e provissivelmente óxidos superficiais [79].

A contribuição da água para a queda do potencial interfacial também depende das condições de acesso da água à superfície. Assim, utilizando estratégia de dosagem de água, 2 ML de D₂O sobre a superfície Pt(111), observou-se a diminuição da função trabalho no intervalo de 0,70 a 1,00 V. Com essa mesma dosagem de água deuterada, mas acrescentado CO para formar uma monocamada, a função trabalho da superfície Pt(111)/[CO_{ads.} ... H₂O_{ads.}] diminuiu somente de 0,30 a 0,60 V [94]. Isto é um forte indicativo de que a água interage mais fortemente com a superfície na ausência de CO, isto é, com a superfície “limpa”.

Para efeito quantitativo, considerando-se $\Phi^M \cong 5,90$ eV para as superfícies Pt(111) e CO/Pt(111) (0,65 ML de CO) [95] e $E_K = 4,60$ eV para temperatura ambiente e, assumindo que em HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ $E_{\sigma=0}^t[\text{Pt}(111)] \cong 0,23$ e $E_{\sigma=0}^t[\text{CO}/\text{Pt}(111)] \cong 1,10$ V (ambos os potenciais de carga zero *versus* ERH), tem-se: $[\delta\chi^M - g^s(\text{dip.})]_{\sigma=0} \cong -1,07$ e $-0,20$ V para as interfaces Pt(111) e CO/Pt(111), respectivamente [73]. O valor de $-0,2$ V é bem menor do que o previsto na referência [94] para a condição de UHV.

Tem-se sugerido que em condições de UHV, a água forma uma estrutura *ice-like* [96]. Na interface eletroquímica Au(111)| HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ Ataka *et al.* [97] sugeriram que a forte interação da água interfacial devido ao aumento do potencial externamente aplicado é acompanhada da formação de uma estrutura da água também *ice-like*. Nesse modelo de estrutura, a interação entre moléculas da água adsorvidas e moléculas da água da solução ocorre por ponte de hidrogênio, Figura 3.8.

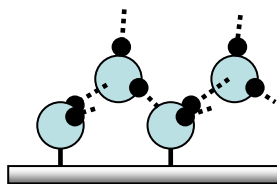


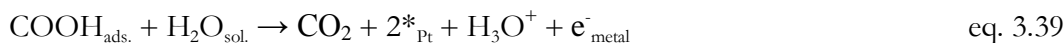
Figura 3.8. Estrutura *ice-like* da camada(s) de moléculas de água. A primeira camada de moléculas de água da superfície está ligada às logo acima por ponte de hidrogênio. Figura reproduzida da referência 97.

A existência e efeitos dessa camada de água foram discutidos em [98] e, foi inclusive proposto que há uma estrutura de água que pode atuar como veneno catalítico. Por fim, a variação da intensidade da interação das moléculas da água com a superfície do metal eletrificado pode estar nas bases de etapas iniciais de formação dos precursores oxigenados da água importantes para se compreender a eletrocatalise do CO (e álcoois).

Mecanismos e cinéticas da reação de eletrocatalise da oxidação do CO

Como é que ocorre a oxidação do CO? Como não é possível, com precisão, responder a esta pergunta, freqüentemente, para a interface eletrificada metal/solução são usados dois modelos de mecanismos para explicar a eletrooxidação do CO, que são o Langmuir-Hinshelwood (L-H) [98-101] ou “*reactant-pair*” [99] e o Eley-Rideal (E-R) [102,103].

De forma geral, quer dizer, sem levar em conta a estrutura (química e de contato com a superfície do metal) da espécie fonte de oxigênio externo e mesmo do CO, tem-se proposto os seguintes passos de reações em Pt(111) [100]:



em que a etapa 3.37 é tratada como quase-equilíbrio [104,105]. A etapa 3.38 é a etapa limitante da velocidade da reação [101] e é caracterizada pela formação da espécie carboxil, a qual rapidamente sofre decomposição monomolecular em CO_2 , com as transferências de um próton e um elétron. A ocupação imediata dos sites de desorção do CO_2 que não pelo próprio CO_2 , exibe um caráter de irreversibilidade para eletrooxidação do CO, como mostra a equação 3.39. A adsorção e redução do CO_2 (simplificada por $\text{CO}_2 + 2\text{H}_{\text{ads.}} \rightarrow \text{CO}_{\text{ads.}} + \text{H}_2\text{O}$), com frequência ocorre, mas em potenciais bem menos positivos e os planos (111) da Pt são inativos como substrato para essa reação [106].

Do ponto de vista da cinética da reação, para o mecanismo L-H, tem-se adotado dois campos limites de interpretação do problema. Um campo parte das premissas da Aproximação de Campo Médio – *Mean Field Approximation* (MFA), em que se considera que a distribuição do CO e do precursor oxigenado em superfície, é randômica, homogênea, e o CO apresenta alta mobilidade em superfície, ou que a taxa de difusão do CO em superfície é mais elevada que a taxa da reação, constituindo, assim, condições estacionárias. Essas premissas implicam que a propagação da reação ocorre com igual velocidade em toda a extensão da superfície [101]. Neste caso, a velocidade da reação é entendida como dependente do produto dos valores médios dos graus de recobrimentos dos dois reagentes (θ_{CO} e θ_{OH} são com frequências propostos). Operacionalmente ter-se-ia que $j \propto \theta_{\text{CO}} \times \theta_{\text{OH}}$.

Levando-se em contas as premissas da MFA, referindo-se às equações 3.37, 3.38 e 3.39, pode-se facilmente derivar, a partir da solução da equação diferencial $d\theta_{\text{CO}}/dt = -k\theta_{\text{CO}}(1-\theta_{\text{CO}})$, a seguinte equação para o perfil do transiente [102]:

$$j(t) = \frac{Qk_r \exp[-k_r(t-t_{\text{máx.}})]}{\{1 + \exp[-k_r(t-t_{\text{máx.}})]\}^2} \quad \text{eq. 3.40}$$

em que $j(t)$ é a densidade de corrente; Q (C cm^{-2}) é a densidade de carga da oxidação da monocamada do CO e devido à adsorção de ânions; k_r (s^{-1}) é a constante da reação e $t_{\text{máx.}}$ (s) é o tempo de máxima densidade de corrente. Com base nesse formalismo, $j(t)$ vs. t apresenta um perfil simétrico e $j_{\text{máx.}}$ ocorre quando $\theta_{\text{CO}} \cong \theta_{\text{OH}}$.

No outro extremo da interpretação do questão cinética, considera-se que as molécula de CO adsorvidas apresentam baixo coeficiente de difusão e que as moléculas de CO adsorvidas

formam ilhas compactas [61,107]. Tanto a distribuição randômica quanto a possível difusão ficam agora muito mais limitadas. Centrado mais essencialmente no precursor fonte de oxigênio externo, isto é a base do modelo da Teoria de Nucleação e Crescimento – *Nucleation and Growth* (N&G) [105]. Este modelo intruz a noção de formação de nova fase de OH_{ads} (ou espécie oxigenada de outra natureza) possivelmente dentro dos defeitos da camada compacta do CO_{ads} . Para este caso, o crescimento bidimensional da população de OH_{ads} para um determinado valor de potencial aplicado, depende do tempo e a velocidade de expansão desses núcleos é fundamental na determinação dos parâmetros da cinética da reação [108-110]. As expressões dos transientes podem ser dos tipos [109]: nucleação progressiva, equação 3.43, caso em que os núcleos são formados em diferentes tempos; nucleação instantânea, equação 3.44, condição em que todos os “sítios” são ativados instaneamente e o número máximo de núcleos é formado ao mesmo tempo e, apenas os núcleos crescem com o tempo. O princípio da formação dos núcleos nesse segundo caso limite, não apresenta dependência difusional.

$$j(t) \propto \sigma_T k_n k_G^2 t^2 \exp(-\pi k_n k_G^2 t^3 / 3) \quad \text{eq. 3.43}$$

$$j(t) \propto \sigma_T k_G^2 t \exp(-\pi k_G^2 t^2) \quad \text{eq. 3.44}$$

onde σ_T (C cm^{-2}) é carga contida na área do transiente, k_n (s^{-1}) é a taxa de nucleação, k_G (s^{-1}) é a taxa de crescimento dos núcleos e t (s) é tempo. A diferença essencial entre esses transientes e o da equação 3.42 é que estes não são simétricos. As premissas do modelo cinética N&G para a situação aqui abordada foi desenvolvida por Fleischmann *et al.* [111], segundo os quais, a separação entre a nucleação progressiva e a instantânea pode ser realizada a partir da análise de $i/i_{\text{máx.}} \text{ vs. } t/t_{\text{máx.}}$. Todavia, não há um consenso da operacionalidade de um modelo de nucleação e crescimento, especialmente quanto ao caso limite de instantaneidade de criação dos sítios, e isto tem suscitado intensos debates [112].

Love e Lipkowski [109] estudaram a eletrooxidação do CO com o uso da técnica eletroquímica de saltos pontenciostáticos e consideraram que trata-se de uma reação de multi-etapas. Os autores analisaram o perfil da curva de Tafel, que apresentou regiões com tendências para dois valores de inclinações. Uma em potenciais abaixo de 0,83 V *vs.* ERH, que apresentou um declive de $\sim 80 \text{ mV}^{-1}$, interpretada como sendo governada simultaneamente pela taxa de nucleação e crescimento dos núcleos de precursor oxigenado da água [109], equação 3.43. A outra foi para potenciais mais positivos, cujo declive foi da ordem de $\sim 240 \text{ mV}^{-1}$, interpretada como sendo nucleação instantânea e a reação dependente da taxa de crescimento do precursor oxigenado, equação 3.44. Para as duas regiões, os declives para a reação foram interpretados

como indicativo da existência de uma etapa lenta, envolvendo a formação de um intermediário da água, com transferências de um elétron e um próton, este último para solução, como mostram as equações 3.38 e 3.39 e isto é compatível com a equação 3.37, já que se assumem condições de quase-equilíbrio, em que cada etapa na totalidade do mecanismo representam um gasto de energia.

Por outro lado, considerando e não a difusão, Koper *et al.*[113] conseguiram por Monte Carlos, simular os transientes e derivaram as inclinações de Tafel para cada região estudada na referência [109]. Assim, Koper *et al.* [113] derivaram os valores de inclinação de Tafel ~ 40 e ~ 120 mV^{-1} , para as mesmas faixas de potenciais em que Love e Lipkowski [109] encontraram ~ 80 e ~ 240 mV^{-1} . Koper *et al.* sugeriram que as mudanças das inclinações de Tafel decorrem de característica de reação de várias etapas, particularmente destacando o papel da dessorção de OH_{ads} , que não desempenha fator importante em altos potenciais [113]. As discrepâncias entre os resultados experimentais [109] e semi-empíricos [113] são desconhecidas.

Korzeniewski e Kardash [114] usando simulação de Monte Carlos destacou o efeito da mobilidade do CO em superfícies com defeitos, Pt(335), para uma descrição analítica do modelo de nucleação de crescimento. Segundo Korzeniewski e Kardash [114], o mecanismo envolve a formação de intermediários oxigenados da água adsorvidos nos defeitos e também a migração do CO_{ads} , até a segunda fase do OH_{ads} .

A aplicação da MFA ao mecanismo L-H significa que a evolução temporal da cobertura média das espécies OH_{ads} e CO_{ads} obedece, para uma varredura de potencial, as seguintes equações diferenciais [113] derivadas a partir das equações 3.37, 3.38 e 3.39:

$$\Gamma_{\text{Sup.}} \left(\frac{d\theta_{\text{OH}}}{dt} \right) = (v_1 - v_{-1}) - v_2 \quad \text{eq. 3.45}$$

$$\Gamma_{\text{Sup.}} \left(\frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} \right) = -v_2 \quad \text{eq. 3.46}$$

onde $\Gamma_{\text{Sup.}}$ é o número de sítios livres por cm^2 ; v_1 é a velocidade de adsorção de OH e v_{-1} é a velocidade de dessorção de OH; v_2 é velocidade de oxidação do CO e, desprezando outros fenômenos interfaciais faradaicos, a densidade de corrente é a resultante desses três processos. No entanto, para que sejam resolvidas as equações 3.45 e 3.46, são necessárias as atribuições de condições iniciais, como $\theta_{\text{CO}}(t = 0) = \theta_{\text{OH}}^i$ e $\theta_{\text{OH}}(t = 0) = 0$, o que implica que para um estado de partida com uma superfície “totalmente” recoberta por CO, não há sítios livres para a adsorção e conseqüente formação do intermediário oxigenado adsorvido, proveniente da água interfacial. Assim, torna-se inviável a aplicação do mecanismo L-H, pelo menos no proposto

formalismo, para o início da oxidação de uma monocamada de CO, já que quando se atinge um determinado valor de potencial, a oxidação do CO sempre ocorre. No entanto, apesar das limitações de operacionalidade desse modelo, o CO não recobre 100% de uma superfície, mas isto não elimina as dificuldades desse modelo.

Certamente pensando em dificuldade como essa, Bergelin *et al.* [102] haviam sugerido que para baixos potenciais ($E < \sim 0,70$ V *vs.* ERH) pode haver uma possível atuação “combinada” dos mecanismos L-H/MFA e E-R. Assim, considerando que $[\theta_{OH} \cong (1 - \theta_{CO})]$ a cinética da reação poderia ser expressa por:

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = -k_2\theta_{CO}(1-\theta_{CO}) - k_4\theta_{CO} \quad \text{eq. 3.47}$$

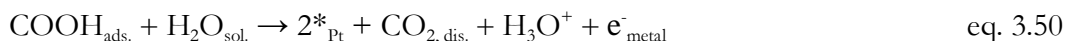
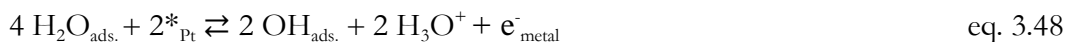
O primeiro termo do lado direito, $k_2\theta_{CO}(1-\theta_{CO})$, é a contribuição do L-H; e o segundo, $-k_4\theta_{CO}$, é a do mecanismo E-R. Tem-se sugerido que a contribuição do termo L-H prepondera no formalismo da equação 3.47 [102]. Neste caso, mudanças local na cobertura de $CO_{ads.}$, como a transição entre as super-estruturas do CO adsorvido poderia permitir a criação de sítios para a incorporação de reagentes adsorvidos da água, favorecendo assim a propagação da reação pelo mecanismo L-H. Isto deveria ocorrer com base nas condições do modelo L-H/MFA. Entretanto, a eletrooxidação do CO deve ocorrer pelas bordas das ilhas dessas moléculas o que sugere que tal incorporação não deve ocorrer nem com o aumento do espaçamento entre moléculas de CO adsorvidas.

A formação de ilhas na camada compacta do CO implica que a velocidade da reação não pode ser tratada em termos de proporcionalidade dos valores médios dos graus de recobrimentos das espécies reagentes, já que existe a formação de fases distintas, em vez de uma distribuição homogênea dos reagentes em superfície. Há razões teóricas (e espectroeletróquímica) para se assumir que o início da oxidação de $CO_{ads.}$ ocorra pelas bordas das ilhas de $CO_{ads.}$. A fundamentação se baseia no fato que há uma redução da função trabalho, quando a superfície, a exemplo a Pt(111) [115], está saturada com água. Assim, o aumento local do potencial na borda da camada de $CO_{ads.}$ permite maior receptividade de pares de elétrons pelos átomos da platina nas bordas das ilhas das moléculas de CO, tornando, desta maneira, os sítios da platina mais ativos para a formação de $OH_{ads.}$ nessa localidade [115]. Os argumentos de natureza espectroeletróquímica serão discutidos no item 5.3.

Outro olhar para a eletrocatalise da oxidação do CO tem vindo a partir da técnica de FTIS-ATR [116]. Assim, foi observado o aparecimento da banda de CO_2 em 0,55 V *vs.* ERH, potencial em que as bandas em $1.300 - 1.500 \text{ cm}^{-1}$ associadas com $-COOH_{ads.}$ aparecem aparentemente

interagindo com a $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$. Por outro lado, por cálculo *ab initio* otimizado para potenciais da ordem de 0,60 V vs. ERH, Anderson e Neshev [117] propuseram que a reação ocorre pela interação do CO_{ads} com OH_{ads} vizinhos. A energia de ativação foi de 0,44 eV ($\sim 42,45 \text{ kJ mol}^{-1}$) e a interação resulta na formação do COOH_{ads} , que pode transferir H para um grupo OH_{ads} próximo, com demanda de energia de ativação 0,23 eV ($\sim 22,19 \text{ kJ mol}^{-1}$). No esquema proposto, a reação resultaria na formação de CO_2 e $(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}}$. [117]. A energia envolvida no mecanismo da decomposição eletroquímica bimolecular da espécie carboxil com transferência de próton direto para a solução é dispendiosa se comparada com a transferência do próton para um OH_{ads} em sítio adjacente [117]. O estado transitório $[\text{Pt}_2(\text{COOH})_{\text{ads}}]^\ddagger$ assume a conformação *cis* do hidrogênio (apontando para o metal) mais estável 0,07 eV ($\sim 6,75 \text{ kJ mol}^{-1}$) comparado com a conformação *trans*. A oxidação da espécie $[\text{Pt}_2(\text{COOH})_{\text{ads}}]^\ddagger$ com solvatação do próton não foi considerada neste esquema devido este mecanismo não ser competitivo em função da alta energia de ativação.

A hipótese da orientação dos momentos dipolares da molécula da água, com dependência na distribuição de densidade de carga na interface metal/solução foram essenciais para a interpretação de Anderson e Neshev [117]. Com isto, dependendo do potencial (do eletrodo) puderam indicar a preferência de estado de ativação. Esses argumentos foram usado para justificar a preferência de transferência do próton para um grupo OH_{ads} vizinho em vez da solvatação direta daquele. Desta forma, as etapas das reações teriam as seguintes seqüências e naturezas:



Segundo esta proposta, a etapa determinante da velocidade da reação é a equação 3.49. A etapa 3.50 é a decomposição química bimolecular da espécie carboxil. A dependência com o potencial para a formação do CO_2 se dá na etapa de formação da espécie OH_{ads} a partir da água da solução.

4. Método Experimental: procedimentos e técnicas

Procedimentos químicos de limpeza das peças de vidro

Os rigores com os procedimentos de limpeza dos materiais de trabalhos muito se devem à alta sensibilidade reativa da platina. Por essa razão, há que se ter rigor no controle dos níveis de impurezas, assim como se tem com variáveis experimentais... A ausência de impurezas se dá com a utilização de reagente de máxima pureza e também com a adoção de rigoroso critério de limpeza.

Com isso, para limpeza das peças de vidro, estas eram primeiramente postas ao molho em uma solução de KMnO_4 alcalina (~1,50 g de KMnO_4 e ~1,00 g de KOH para 1,00 L de solução) por um período de uma noite. Na etapa seguinte, o permanganato crustado na superfície de cada peça era individualmente removido com a utilização de uma solução de H_2O_2 acidificada (~0,10 L de H_2O_2 e ~0,10 L H_2SO_4 para 1,00 L de solução), pondo esta solução diretamente sobre cada peça. Cada peça era exaustivamente lavada com água Milii-Q (18,2 $\text{M}\Omega$ cm) e depois as peças (célula montada) eram postas com água Milii-Q (18,2 $\text{M}\Omega$ cm) para sucessivas fervuras por até umas 7 horas ininterruptas.

Tratamento térmico das superfícies dos monocristais: *flame annealing*

O “controle” do nível de impureza no lado da solução foi descrito anteriormente. Agora tratar-se-á dos procedimentos para preservar a orientação do monocristal e mantê-lo livre de impurezas. A solução deste problema, que não fora resolvido com as técnicas de ultra-alto-vácuo, foi proposta por Jean Clavilier [1]. A essência dos mecanismos desse método é que se aproveita as propriedades catalíticas da Pt para oxidar, pela ação térmica, impureza adsorvidas no metal. A alta temperatura aumenta a mobilidade dos átomos superficiais e camadas internas, permitindo que a disposição dos átomos na superfície atinja alto grau de ordenamento. Para isso é necessário que se tenha o controle da atmosfera de resfriamento, porque resfriamento em atmosfera de ar contendo elevada quantidade de O_2 dá origem a uma alta quantidade de óxidos, cuja redução (quando o metal for polarizado em baixos potenciais) dará origem a uma superfície atômica rugosa. A atmosfera de resfriamento contém Ar e H_2 . O H_2 facilmente se adsorve na forma atômica e a monocamada deste mantém o ordenamento da superfície.

Procedeu-se da seguinte forma: (1) aquecimento do monocristal chama butano/ar atmosférico (~800 °C) até que o metal se tornar rubro; (2) enquanto o metal estava rubro, ele era rapidamente transferido para um recipiente (de duas bocas) contendo água Milii-Q (18,2 $\text{M}\Omega$ cm),

onde ele era resfriado sem tocar na água. Por uma boca do recipiente se inseria uma mistura controlada H_2/Ar (~2:8 de vazão, para evitar explosão); pela outra, se inseria o cristal aquecido. Depois de resfriado, o monocristal era (3) inserido na água deste vazo e logo levantado com uma gota de água pendente e, transferido imediatamente para a célula eletroquímica. A finalidade dessa gota de água pendente é evitar o contato direto do ar atmosférico (sujo) com a parte orientada da superfície. Mas, antes que a o metal fosse tocado no eletrólito suporte, o potencial do eletrodo era ajustado em 0,10 V vs. ERH para coleta de um voltamograma.

Meias-células eletroquímica e espectroeletroquímica e eletrodos

Para as experiências puramente eletroquímicas, usou-se uma meia-célula eletroquímica de três eletrodos. Os eletrodos de trabalhos eram os monocristais de platina, Pt(111), Pt(110), Pt(100), Pt(13 13 12), Pt(776), Pt(554), Pt(332), os quais foram produzidos no Instituto de Eletroquímica da Universidad de Alicante. O contra-eletrodo foi um fio de platina platinizado. Em uma parte fora da célula ficava o eletrodo de referência, que era o eletrodo dinâmico ou padrão de hidrogênio (EPH). Nesse caso, um fluxo contínuo de hidrogênio, de alta pureza, era inserido numa solução do eletrólito suporte - considerada de atividade unitária e fugacidade do gás também unitária - em contato com um fio de platina platinizado. Consta na literatura que a diferença de potencial entre o EPH e o ERH é menor que $\pm 0,50$ mV por um período de vários dias. Desprezando-se a queda do potencial por queda ômica, consideramos a seguinte aproximação $\Delta E_{EPH} \cong \Delta E_{ERH}$. A aproximação do posicionamento do eletrodo de referência ao de trabalho era feita através do capilar de Luggin.

O tipo de meia-célula espectroeletroquímica utilizada está bem descrito em [2].

Reagentes e eletrólito suporte

O eletrólito suporte foi preparado a partir da diluição do $HClO_4$ supra-puro (Aldrich® 70%, densidade $1,68 \text{ g mL}^{-1}$) em água ultra pura Mili-Q ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), cuja concentração era ajustada para $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Argônio (Alpha Gaz™ 99,997%) foi usado para desoxigenar a solução de trabalho. Gases CO e H_2 (Alpha Gaz™ 99,997% e 99,998%, respectivamente) foram utilizados.

Condições experimentais de trabalho

A formação da sub ou monocamada do CO era realizada em potencial fixo ou com este variando. Dependendo do tipo de experiência, o CO era borbulhado no eletrólito suporte (por 4

min.) ou ele era introduzindo na atmosfera da célula. Os graus de recobrimentos baixos eram conseguidos com curtos tempos de exposição do fluxo do CO na atmosfera da célula. Se fosse necessário, o excesso de CO da solução era removido injetando-se Ar injetado direto na solução e o tempo de purga era controlado.

Para as experiências de FTIR *in situ* utilizou-se uma janela de CaF₂ e a radiação eletromagnética polarizada p com abertura do feixe de 25. Uma abertura 100 corresponde a um círculo de diâmetro 8 mm e área 0,50 cm². Cada espectro no presente trabalho era coletado a partir de uma média de 16 ou 64 interferogramas, com uma resolução de 4 cm⁻¹. A temperatura sempre mantida em torno de 27 ± 1 °C.

Equipamentos

Para a realização das experiências eletroquímicas foi utilizado um potenciostato Amel modelo 551 e um gerador de funções EG&G Parc modelo 175, o primeiro interfaceado a um computador para armazenamento e tratamento dos dados. Os espectros de infravermelho foram coletados em um espectrômetro Nicolet 8700 FTIR munido de um detector MCT. Nesse caso, os potenciais aplicados eram controlados com o auxílio de um potenciostato Amel modelo 551 e um gerador de funções EG&G Parc modelo 175 que também era interfaceado a um computador.

Técnicas

Voltametria cíclica e cronoamperometria

Os suportes teóricos da voltametria e da cronoamperometria são matematicamente muito laboriosos. Para sistemas reversíveis, estes assuntos se encontram com detalhes didáticos em [3], especialmente em [3(a)]. Por isso, serão brevemente abordados apenas alguns aspectos de análise da informação que experimentalmente se obtém através dessas técnicas.

Na voltametria cíclica, o potencial externamente aplicado é linearmente variado entre limites de potenciais pré-estabelecidos, sujeitos ao limite de estabilidade da molécula da água no eletrólito suporte. Parte-se de um potencial E_i a uma velocidade (v) constante até um potencial E_f , a partir do qual se retorna para E_i na mesma velocidade de varredura (v). Gera-se, assim, uma onda triangular potencial vs. tempo:

$$E(t) = E_i \pm v \times t \quad \text{eq. 4.1}$$

Tanto v quanto os limites de potenciais impostos dependem do tipo de sistema a ser estudado e do que queira o pesquisador estudar. Analiticamente, os dados experimentais obtidos

com o uso dessa técnica são apresentados na forma da curva j ($A\text{ cm}^{-2}$) vs. E (V) em relação a um eletrodo de referência.

Com superfícies monocristalinas se pode com a voltametria cíclica estudar a ocupação macroscópica irreversíveis de sítios, uma vez que isto é sensível às condições de adsorção. (Exemplo, a região de hidrogênio ($H_{ads.}/H_{des.}$)/Pt(*hkl*). Pode-se ainda obter informação sobre a atividade de eletrocatalizadores em condições potenciodinâmicas. Isto tem implícito o fato que o estado interfacial do metal catalisador é uma função do potencial aplicado, como foi descrito no capítulo 3. Podemos dizer que o potencial do eletrodo governa a carga do metal, a estabilidade eletroquímica do adsorbatos, a força da interação H_2O -metal, a formação de óxidos superficiais, etc. A resposta voltamétrica permite, portanto, estabelecer como o sistema eletroquímico em estudo reage sob condições externamente impostas.

De outra maneira, quando se parte de um potencial E_i onde não ocorrem reações de interesses e, a partir de um salto se passa para um potencial E_f aonde a reação de interesse ocorre, a técnica gerada pode ser a cronoamperometria. As grandezas medidas são plotadas numa curva j ($A\text{ cm}^{-2}$) vs. t , em relação a um eletrodo de referência. O formalismo matemático é conhecido como equação de Cottrel:

$$j(t) = nF \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \frac{C^S - C^{Sup.}}{\sqrt{t}} \quad \text{eq. 4.2}$$

em que D é o coeficiente de difusão em solução e $C^{Sup.}$ é a concentração na superfície do metal.

Essa é uma técnica estacionária, porque são requeridos tempos longos. Isto difere da técnica de pulso de potencial, na qual se deseja evitar a contribuição difusional na resposta do transiente. Empregamos a cronoamperometria em tempos relativamente mais demorados do que na técnica de pulso. Aqui ora empregamos seguidamente em uma mesma experiência a técnica de pulso e a cronoamperometria.

Espectroeletróquímica de FTIR in situ

O espectrômetro de FTIR se baseia no princípio do interferômetro de Michelson [4]. Os aspectos teóricos que dão suporte à técnica da FTIR encontram-se facilmente na literatura. A seguir, apresentar-se-á uma análise, com definições e conseqüências eletroquímicas impingidas pela configuração da camada fina.

Define-se a reflectância como a razão entre a intensidade da luz refletida e a intensidade do campo incidente. Na espectroeletróquímica de FTIR, os espectros são coletados *in situ*, como está mostrado na Figura 4.1. Assim, um feixe de luz (I_0) penetra uma janale (prisma) transparente de

CaF_2 , atravessa-o e em seguida penetra numa solução do eletrólito para depois ser refletido (\mathbf{R}_0) pela interface metal|eletrólito. A reflexão se dá com a passagem da luz pelos meios similares que a radiação incidente.

As propriedades moleculares da interface (e também camada fina) são alteradas a partir da proposital variação do potencial externamente aplicado e, dentre outras propriedades, o coeficiente de absorção depende da concentração da espécie que absorve. A reflectividade (\mathbf{R}) é uma função de [5]:

$$R(\nu, \theta_i, \text{pol.}, \mathbf{n}', \Theta) \quad \text{eq. 4.3}$$

isto é, \mathbf{R} é a reflectividade, que é uma função da frequência (ν), da concentração do absorvente em superfície (θ_i), da natureza da polarização da luz (pol.), do índice de refração (\mathbf{n}') e do ângulo de incidência (Θ).

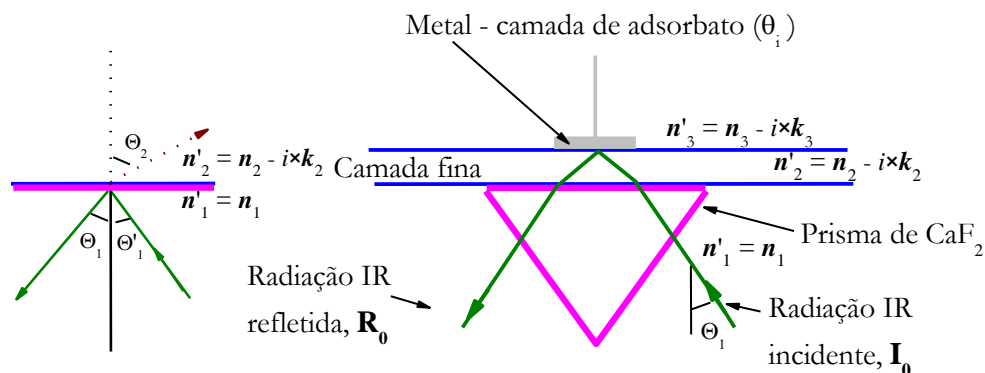


Figura 4.1: Configuração esquemática de um hipotético sistema de três camadas: prisma de CaF_2 -eletrólito-adsorbato. i é um termo (número) imaginário, $i = (\sqrt{-1})$. À esquerda estão detalhes adicionais do contato do IR na interface prisma/solução.

À esquerda está implícito que a transmissão de um meio para outro é possível se Θ for maior do que o ângulo crítico, isto é, se $\text{sen}\Theta_c = n_2/n_1$, com $n_1 > n_2$ e pela lei da reflexão, $\Theta'_1 = \Theta_1$. O ângulo de incidência no prisma é Θ_1 , mas não é o Θ do feixe de IR que chega na superfície do metal, pelas razões que seguem.

A lei de Snell é definida como $n_1 \times \text{sen}\Theta_1 = n_2 \times \text{sen}\Theta_2$, com $n_i' = n_i - i \times k_i$, já definido no capítulo 3. Isto implica que, dadas as condições particulares de n_i , e Θ_i , com n_1 e Θ_1 constantes, n_2 da solução induz uma variação no ângulo de refração (Θ_2). Assim, para o prisma de CaF_2 com $n_1 \cong 1,42$ e $\Theta_1 \cong 60^\circ$; para a água $n_2 \cong 1,33$ o que resulta em Θ_2 (calculado) da ordem de $\sim 67^\circ$. Este é o ângulo de incidência no meio solução/metal. No que se segue, para duas fases, a partir dos

coeficientes de Fresnel [5], as expressões para os coeficientes de reflectividades para as luzes s e p podem ser calculadas, respectivamente, por:

$$r_p = \frac{\tan^2(\Theta_1 - \Theta_2)}{\tan^2(\Theta_1 + \Theta_2)} \quad \text{e} \quad r_s = \frac{\text{sen}^2(\Theta_1 - \Theta_2)}{\text{sen}^2(\Theta_1 + \Theta_2)} \quad \text{eq. 4.4 e 4.5, respectivamente}$$

Utilizando-se a expressão de Snell, pode-se calcular a fração de luz s e p refletida na interface prisma/solução. Assim, utilizando-se os dados anteriores para a determinação dos ângulos de refrações para as luzes s e p, obtém-se que os valores de r_p e r_s (abaixo de 1%) são quantitativamente desprezíveis. Isto significa que, usando a janela de CaF_2 e alto ângulo de incidência, as duas formas de polarização s e p conseguem quase totalmente penetrar na solução. Mas, o uso de uma janela de ZnSe (semi-esférica) com $n_1 = 2,42$ e $\Theta_1 = 33^\circ$, gera um $\Theta_2 = 82^\circ$, mas $r_p = 0,29$ e $r_s = 0,69$. Isto significa que fazendo-se uso desta janela de ZnSe, apesar de com ela se gerar um ângulo de refração mais alto do que se consegue com a janela de CaF_2 , uma fração menor da luz consegue penetrar na solução (71% para a luz p; 31% para a s).

Desconsiderando-se a faixa espectral de tramitância de cada janela, a janela de CaF_2 seria mais apropriada para se fazer estudo do que está na solução, assim como do que está na superfície. Esta é mais uma razão para a escolha da luz p, mas isto não deriva da teoria da regra de seleção em superfície. A estabilidade química também é um critério a ser considerado na escolha da janela [5,6].

Como se vê na Figura 4.1, entre o prisma de CaF_2 e a superfície do metal há água no caminho ótico. Como a água é um forte absorvente no infravermelho médio, isso constituía grande problema para a obtenção de espectros de reflectância. Isto foi atenuado de dois modos: (i) com a invenção da configuração de camada fina. A camada fina é formada prensando o metal contra o prisma (Figura 4.1). Isto foi desenvolvido nos anos 1.980 [7]. Mas, isso gera outros problemas de conseqüências para as experiências eletroquímicas como: (a) o aumento na resistência não-compensada. Assim, há uma maior queda de potencial entre o reflectivo eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência ($E_{JR} = j \times R$), em que j é a densidade de corrente fluindo através da interface metal/eletrólito e R é a resistência do eletrólito na camada fina [8]. Desse modo, o potencial “atual” difere do potencial medido ($E_{\text{med.}}$) ou aplicado [8]:

$$E_{\text{atual}} = E_{\text{med.}} - j \times R \quad \text{eq. 4.6}$$

Como se vê na equação 4.6, este efeito é minimizado se as densidades de correntes geradas forem baixas (que é o caso do presente trabalho). Em altos potenciais, onde os metais são mais eletrocatalíticos, este efeito se torna mais intenso; (b) a constante de tempo da célula é mais

demorada, que cerca de 5×10^{-3} s para eletrólito $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ [8]; (c) como o lado da superfície onde está ocorrendo as reações de interesse está prensada contra a janela de CaF_2 , há dificuldade para o transporte de íons do interior da solução até as proximidades da superfície carregada, a fim de não permitir o acúmulo de cargas; (ii) com a aquisição de um espectro *single beam* $[\mathbf{R}(v)]$ que serve como parâmetro para subtração de espectros com acúmulo de (algumas) interferências indesejáveis. O espectro, tomado como soma de interferogramas, cuja média é submetida à transformação de Fourier, quando gerado, é um espectro *single beam* $[\mathbf{R}(v)]$ no potencial fixo E e que será automaticamente estocado no *software*, para posterior uso na correlação com espectros subsequentes em potenciais diferentes de E . Assim, o espectro de reflectância é calculado como uma diferença de reflectância normalizada, entre o espectro $[\mathbf{R}_1(v)]$ no potencial E_1 em que foi coletado o *single beam*, e um novo espectro $[\mathbf{R}_i(v)]$ no potencial E_i [4(a),7(d)]. Os espectros em realidade são tomados quando o sistema é propositalmente perturbado pela variação de potencial externamente aplicado. Normalizados, eles podem ser representados por:

$$\frac{\Delta\mathbf{R}(v)}{\mathbf{R}_1(v)} \text{ vs. cm}^{-1} \quad \text{eq. 4.7}$$

sendo que $-\Delta\mathbf{R}(v) = \mathbf{R}_i(v) - \mathbf{R}_1(v)$. De acordo com a equação (4.7), se $\mathbf{R}_i > \mathbf{R}_1$, a banda do espectro aponta para baixo e isto indica que a espécie responsável pelo surgimento dessa banda é produzida no potencial E_i . De outro modo, se $\mathbf{R}_1 > \mathbf{R}_i$, a banda aponta para cima e isto indica que a espécie responsável por tal banda é consumida no potencial E_i . Os espectros finais são plotados para análise em forma de transmitância $T \% = (\Delta\mathbf{R}/\mathbf{R}_i) \times 100$ ou absorvância $A = -\log(\Delta\mathbf{R}/\mathbf{R}_i)$.

No caso do monóxido de carbono, cuja adsorção é ‘irreversível’, se o *single beam* for coletado depois da adsorção do CO, o espectro $-\Delta\mathbf{R}(v)/[\mathbf{R}_i(v)]$ – conterá bandas bipolares. Isto significa que o adsorbato CO existe em ambos potenciais, ou seja, se o CO for adsorvido em E_1 (por exemplo, $0,10 \text{ V vs. ERH}$), e E_i for um potencial em que o CO não é oxidado ou ainda exista em superfície, a banda do espectro será bipolar. Obviamente que se o potencial for saltado de $0,10 \text{ V vs. ERH}$ para $1,00 \text{ V vs. ERH}$ e permanecer por alguns segundos nesse potencial, as bandas serão monopulares. Isto tem sérias implicações porque, haja vista que a posição da frequência, magnitude de banda, por exemplo, são dependentes do potencial do eletrodo, a largura da banda, intensidade, etc., não poderão ser analisadas quantitativamente! Isto constitui sério problema porque essas quantidades são as que dão informações sobre o “comportamento” espectroscópico do adsorbato.

Uma saída para este problema seria medir o espectro *single beam* $[R(v)]$ antes de adsorver o CO. Mas isto resultaria em sérios problemas para a interpretação das medidas, porque implicaria na aquisição de espectros (*single beam*) em diferentes posicionamentos do eletrodo, que tem haver com alteração (fluxo de massa) não-reativa da camada fina. Diante disto, deseja-se tecnicamente que mudanças nos espectros ocorram devido à variações no potencial do eletrodo e conseqüentemente mudança na composição dos adsorbatos ou do que está dissolvido na camada fina. A solução deste problema está apresentada na equação 4.8, que trata de uma metodologia de conversão de bandas bipolares em bandas absolutas [5].

$$R'(v) = R'_i(v) - R'_0(v) \quad \text{eq. 4.8}$$

em que $R'_i(v)$ é reflectância normalizada no potencial E_i e $R'_0(v)$ é a reflectância normalizada em um potencial em que não existe CO_{ads} . O espectro $R'_0(v)$ pode, porventura, ser denominado de espectro de referência. Esta foi a metodologia usada no presente trabalho.

Reprodutibilidade

O sentido estatístico de reprodutibilidade implica precisão. Esta tem relação com coerência interna, isto é, coerência entre as mesmas grandezas experimentais providas de experiências independentes. Daí que repetir mais vezes as mesmas experiências e os cuidados na execução delas são indispensáveis para a obtenção de bons resultados estatísticos. Reprodutibilidade não significa necessariamente uma relação direta com a veracidade em ciência, já que pode haver reprodutibilidade para experiências que, cientificamente são falsas! A noção empregada aqui sobre reprodutibilidade está descrita como segue.

As experiências puramente eletroquímicas foram realizadas pelo menos em triplicatas, em diferentes dias. Os cuidados especiais eram sempre para preservar a boa orientação da superfície e manter o eletrólito livre de impurezas. Quando o eletrodo estava bem limpo, pela aparência dos voltamogramas, a reprodutibilidade era evidente. Neste caso, em razão da boa qualidade dos dados experimentais, o voltamograma da $Pt(111) | HClO_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ era considerado referência neste trabalho. Assim...

Se as densidades de correntes em $0,80 \text{ V vs. ERH}$ a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ estivesse (em módulo) acima de $115 \mu\text{A cm}^{-2}$, o eletrodo era considerado limpo; senão, o eletrodo era considerado contaminado com impurezas e os experimento era sempre abandonado. Isto limitou o tempo de execução das experiências eletroquímicas para poucas horas de duração, no máximo 3 horas. A cada meia hora era colatado um voltamograma $Pt(111)$ para se averiguar as condições de impurezas do eletrodo. O outro parâmetro incluso na idéia de reprodutibilidade era a

coincidência dos potenciais para os mesmos processos eletródicos no voltamograma da Pt(111)|HClO₄ 0,10 mol L⁻¹. Um eventual deslocamento dos picos estaria relacionado com contaminação (metal ou eletrólito) ou com a temperatura ou com o eletrodo de referência. Não é difícil de testar empiricamente cada uma dessas hipóteses. O reconhecimento eletroquímico da presença de defeitos superficiais é trivial para quem está familiarizado com o assunto.

Quando se trata das experiências de FTIR *in situ* a idéia de reprodutibilidade é mais complexa. A essência dessa dificuldade é pelo fato de a sensibilidade da técnica estar em nível molecular e diante da impossibilidade de controlar as condições iniciais do experimento, torna-se difícil se ter espectros nas mesmas posições para duas experiências consecutivas. No entanto, a diferença em número de onda não variava mais que $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ e as intensidades de bandas não variavam mais que $\pm 4,5\%$. Esse problema pode essencialmente refletir a questão da intensa resistência não-compensada nos experimentos espectroeletródicos de FTIR *in situ*, de modo que o potencial do eletrodo é desconhecido.

Difícilmente se poderia aqui aplicar o conceito de exatidão, pelo menos da mesma maneira fácil como foi aplicado o conceito de precisão. Por exemplo, não se conhece todos os processos que ocorrem na interface polarizada Pt(111)|HClO₄ 0,10 mol L⁻¹ e mesmo faz pouco tempo que se conseguiu “descobrir” os picos anômalos no voltamograma da Pt(111)|HClO₄ 0,10 mol L⁻¹. O nível de impurezas no eletrólito suporte que me permitiu coletar os assim denominados “voltamogramas de referências” é da ordem de $\sim 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, isto é, da ordem do limite de detecção eletroanalíticas.

5. Resultados experimentais: descrição e interpretação

5.1. Voltamogramas cíclicos dos monocristais de platina

A voltametria cíclica pode ser considerada uma técnica de caracterização de superfície. Para superfícies atômicamente bem orientadas, ela pode dar informação a respeito do ordenamento atômico da superfície, limpeza da solução, etc..

O voltamograma na Figura 5.1.1(a) apresenta um par de picos, reversíveis, em $\sim 0,80$ V com $|j| \cong 125 \mu\text{A cm}^{-2}$. Na Figura 5.1.1(b) está o voltamograma do monocristal usado para coletar o voltamograma da Figura 5.1.1(a), mas neste caso o monocristal foi resfriado na atmosfera de Ar sem hidrogênio. Neste caso o que se observa é a produção dos sinais em $\sim 0,12$ V, que é devido à descarga de hidrogênio nos sítios de simetria (110) [1]. Esses sinais aparecem mais bem acentuados nas Figuras 5.1.1(c-e). A superfície Pt(10 10 19) é formada de terraças (111) com largura média de 20 átomos de platina enfileirados e, intercalada por degraus (110) monoatômicos. Como a densidade de degraus (110) na superfície Pt(776), com 14 átomos enfileirados, é maior do que na superfície Pt(10 10 9), o par de picos em $\sim 0,12$ V são mais acentuados do que para a superfície Pt(10 10 9). Por conseguinte, para a superfície Pt(554), a densidade de sítios (110) é maior ainda e com isso os sinais de descarga de hidrogênio em $\sim 0,12$ V é mais intenso ainda...

A introdução de defeitos (110) nas terraças (111) acarreta uma sensível diminuição do par de picos localizado em $\sim 0,80$ V, assim como acarreta antecipação do potencial de formação de óxidos, que pode ser sugerido por causa do “engrossamento” da ponta do voltamograma no potencial de reversão, isto é, em $0,90$ V e, a introdução de defeitos na superfície torna essa região mais irreversível. Estes dois efeitos ficam mais claros nos voltamogramas nas Figuras 5.1.1(b,c), onde se percebem sinais claros de formação de óxidos; uma drástica diminuição do par de picos em $\sim 0,80$ V e a prevalência do par de picos reversíveis em $\sim 0,12$ V. Como também se pode ver, na Figura 5.1.1(c), a superfície também continha outro tipo defeito, cujos picos, também reversíveis, aparecem em $\sim 0,27$ V. Estes sinais são característico da descarga do hidrogênio nos sítios (100) [1]. Esses sinais aparecem bem acentuados na Figura 5.1.1(h), para a superfície Pt(17 13 11), apresenta defeitos (110) e (100).

De uma forma geral, voltamogramas como os das superfícies Pt(111) e Pt(110) são relativamente muito difíceis de serem obtidos. Isso porque além do trabalho experimental ser relativamente muito laborioso e, referindo-se à superfície Pt(111), os picos em $\sim 0,80$ V são muito sensíveis a traços de impurezas e quanto mais limpo o eletrodo (metal e solução), mais agudos são

esses picos! Quanto à superfície Pt(110), ela é muito sensível à reconstrução de superfície (110)–(1×1) ou (110)–(1×2) [2] de maneira que trabalhar com essa superfície requer cuidados especiais de controle das condições da atmosfera de resfriamento da superfície, mais até do que requer trabalhar com a superfície Pt(111).

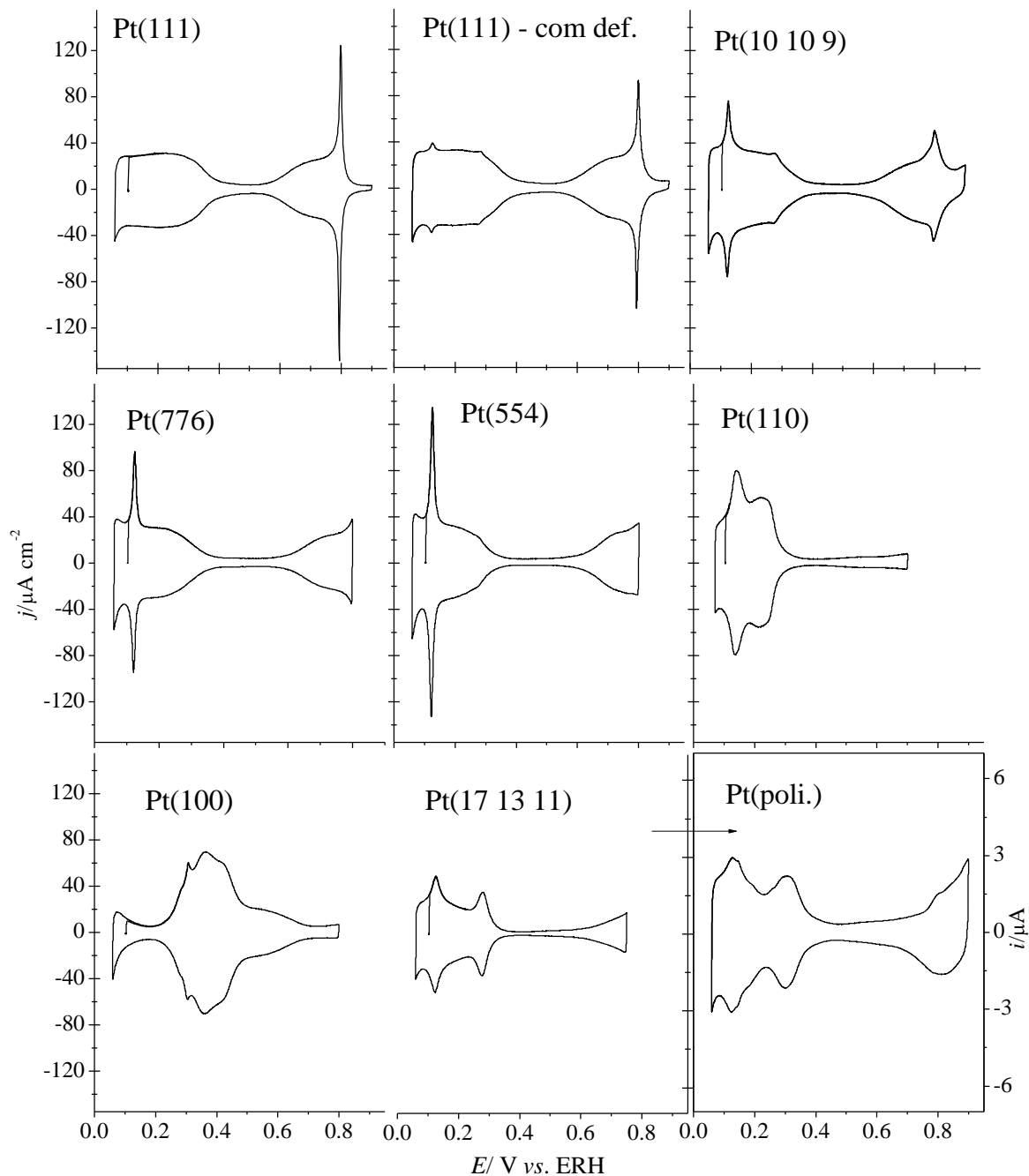


Figura 5.1.1: Voltamogramas cíclicos de monocristais de platina em HClO_4 0,10 mol L^{-1} a $0,05 \text{ V s}^{-1}$; $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$. A escala de corrente em (h) e (i) não estão normalizadas pelas respectivas áreas geométricas orientadas.

No exemplo acima, a “perfeita” simetria no voltamograma do painel 5.1.1(a) e (f) indica que essas superfícies estavam bem orientadas e que a solução estava isenta de contaminação. O mesmo é válido para os voltamogramas apresentados na Fig. 5.1.1. Mas, com a superfície Pt(100) não há tantas dificuldades de se obter bons voltamogramas, como o da Figura 5.1.1(g), mas trata-se de um bom voltamograma.

A partir da análise desses voltamogramas e pelas características da superfície de um policristal, pode-se especular que há no policristal uma série de orientações Pt(S)-[$n-1(111)\times(110)$] ou Pt(S)-[$n(111)\times(100)$], que predominam nesse tipo de superfície. Também se pode afirmar que terraças de orientação (111) são pouco prováveis de estarem presentes em um policristal, pelo menos em largas extensões, já que os sinais característicos desse tipo de orientação são intensamente suprimidos à medida que a densidade de degraus aumenta ou totalmente suprimidas no voltamograma do policristal.

Ciclos voltamétricos seqüenciais de voltamogramas da Pt(poli.) não são reproduzíveis em pequenas escalas. Uma causa que se pode atribuir a essa não reprodutibilidade é a intensa reconstrução de superfície, especialmente devido à formação de óxidos superficiais. Para monocristais, é em razão de possíveis reconstruções por conta da formação de óxidos que os limites de varreduras não se estendem a potenciais muito positivos.

A Figura 5.1.2 mostra sobrepostos os voltamogramas da Figura 5.1.1(a) e 5.1.1(b) e as essenciais diferenças que se notam são as que foram apresentadas nos parágrafos anteriores do presente tópico.

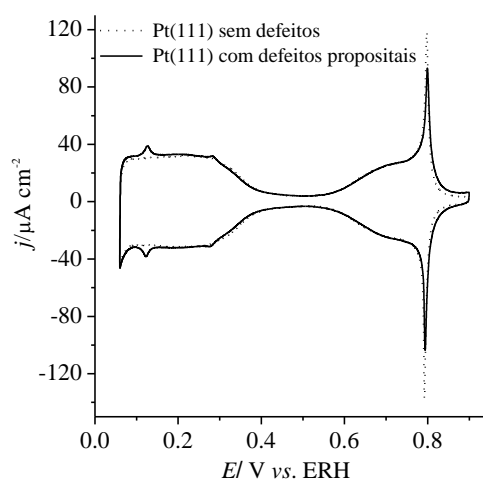


Figura 5.1.2: Voltamogramas cíclicos de monocristais, semelhantes aos das Figuras 5.1.1(a) e 5.1.1(b) sobrepostos.

Para a Pt(111), para a qual a densidade de átomos na superfície ($d_{\text{át.}}$) é $\sim 1,5 \times 10^{15}$ át./cm², a densidade de carga teórica ($Q_{\text{H}} = e_0 \times d_{\text{át.}}$, $e_0 = 1,6 \times 10^{-19}$ C) de descarga de uma monocamada de hidrogênio, Pt(111)/H_{ads}, é de $\sim 241 \mu\text{C cm}^{-2}$ [3]. Para os ordenamentos Pt(S)-[(n-1)(111)×(110)], o número de átomos por unidade de área, isto é, a densidade atômica ($d_{\text{át.}}$) pode ser estimada por [3]:

$$d_{\text{át.}} = \frac{2}{\sqrt{3}d^2} \frac{(n-1)}{[n-(2/3)]} \cos \beta \quad \text{eq. 5.7}$$

em que $\cos \beta = (2\sqrt{2})/[3(n-2/3)]$ é o ângulo formado pela largura da terraça (111) de n átomos e a altura do degrau monoatômico (110); d ($\sim 2,78 \text{ \AA}$) [4] é a distância média entre os centros de dois átomos de platina mais próximos; n é o número de átomos enfileirados na plataforma (111).

Como está na Figura 3.7 (página 29), o $E_{\sigma=0}^{\text{t}}[\text{Pt}(111)]$ vale $\sim 0,35$ V, que está localizado no ‘fim’ da chamada região de hidrogênio. Assim, a integração da curva do voltamograma na região de hidrogênio até esse limite gera $\sigma_{\text{H}} \cong 168 \mu\text{C cm}^{-2}$, ou de acordo com a definição $\theta_{\text{H}} = \sigma_{\text{H}}/Q_{\text{H}}$, isto implica que $\theta_{\text{H}} \cong 0,70$. Esse valor de recobrimento por hidrogênio é similar aos já reportados na literatura para Pt(111) em solução de H₂SO₄ [5]. Com isto, na tabela abaixo se resumem esses e outros dados para algumas superfícies escalonadas.

Tabela 5.1.1: Superfície Pt(*hkl*), com as respectivas densidade atômica (cm⁻²), ângulo da plataforma com as quinas (β em graus), cargas teóricas de hidrogênio (Q_{H} / $\mu\text{C cm}^{-2}$), cargas experimentais (σ_{H} / $\mu\text{C cm}^{-2}$), graus de recobrimentos de hidrogênio (θ_{H}) e os potenciais de cargas totais zero ($E_{\sigma=0}^{\text{t}}$ / V vs. ERH), respectivamente.

Orientação	Densidade atômica	β	Q_{H}	σ_{H}	θ_{H}	$E_{\sigma=0}^{\text{t}}$
(111)	$1,51 \times 10^{15}$	-	241,6	$168,3 \pm 2,1$	$0,70 \pm 0,00$	$\sim 0,35$
(13 13 12)	$1,47 \times 10^{15}$	2,12	235,2	$162,3 \pm 3,2$	$0,69 \pm 0,01$	$\sim 0,33$
(10 10 9)	$1,46 \times 10^{15}$	2,78	233,6	$159,9 \pm 4,8$	$0,68 \pm 0,02$	$\sim 0,31$
(776)	$1,45 \times 10^{15}$	4,04	232,0	$156,3 \pm 1,5$	$0,67 \pm 0,01$	$\sim 0,28$
(554)	$1,43 \times 10^{15}$	5,86	228,8	$154,8 \pm 0,2$	$0,67 \pm 0,00$	$\sim 0,24$
(332)	$1,38 \times 10^{15}$	10,02	220,8	$177,8 \pm 3,9$	$0,81 \pm 0,01$	$\sim 0,24$
(110)	$0,92 \times 10^{15}$	---	147,2	$176,8 \pm 0,27$	$1,22 \pm 0,00$	$\sim 0,23$

De se notar é que o valor de θ_{H} é mais baixo do que a unidade. Assim, dado que θ_{H} é definido como a razão entre a densidade de carga experimental e a teórica, e, descartada a hipótese de adsorção específica de ânion nessa janela de potenciais, o valor $\theta_{\text{H}} \cong 0,70$ sugere que há espaços não ocupados nas terraças (111). Isto, provavelmente, deve-se à segregação do H_{ads} em domínios ou ilhas. Mas, na medida em que a densidade de *steps* aumenta, como a superfície

Pt(332), θ_H se torna maior do que a unidade! Isto pode significar que a descarga do hidrogênio ocorre também com a camada atômica abaixo dos *steps* (110) e, caso esta hipótese seja correta, o desprezo da contabilidade destes sítios no cálculo da densidade de carga teórica para a superfície (110), conduz a um $\sigma_H > Q_H$.

Os processos faradaicos que ocorrem na região de hidrogênio estão amplamente discutidos na literatura [6]. Mas, vale fazer alguns comentários a respeito do par de picos que aparece em $\sim 0,80$ V. O perfil desse par de picos é típico da platina (111) em solução de ácido perclórico. Feliu *et al.* [7] trataram recentemente dessa questão, distinguindo o que ocorre em torno de 0,80 V em distintas zonas. Assim, abaixo do pico em $\sim 0,80$ V, as características da onda voltamétrica não mudam na presença de distintos íons, e por isso foi sugerido que se trata de efeitos de interação da água interfacial. Assim, distintos efeitos estariam associados com o grupo OH_{ads} da água com estrutura *ice-like*. Por outro lado, na região do máximo, o comportamento vem de grupos OH_{ads} de moléculas de água que interagem com ânions, essencialmente o ânion perclorato. Essa interpretação surgiu da análise de dados de voltamogramas Pt(111) em solução de HClO_4 dosada com Cl^- , e com isso foi descartada a hipótese de ser um efeito apenas do ânion perclorato. Trata-se, de uma questão de ordem e ruptura de ordem, envolvendo grupo OH_{ads} e ânion perclorato. Entretanto, recentemente Marichev [8] despertou uma análise crítica do assunto, quando mostrou que não seria tão simples se analisar o que se passa em um voltamograma na região de hidróxido, uma vez que as premissas fundamentais de reversibilidade do par $\text{OH}_{\text{ads}}/\text{OH}_{\text{dis}}^-$ em uma solução ácida estão em contradições, porque a concentração de OH_{dis}^- é muito baixa, $\sim 10^{-13}$ mol L^{-1} , em uma solução de HClO_4 0,10 mol L^{-1} .

5.2. Sobre a ocupação não preferencial e eletrooxidação do CO em baixos recobrimentos nas superfícies escalonadas de platina

Breve introdução ao tema

Em regime de ultra alto vácuo – *Ultra High Vacuum* (UHV) –, a distribuição da ocupação por CO nos sítios de superfícies escalonadas é fortemente influenciada pelo tipo de ordenamento atômico da face exposta da superfície [1-4]. Desse modo, dadas as diferentes condições eletrônicas que conferem maior estabilidade, a adsorção do CO nos sítios quinas é mais estável do que a adsorção nos sítios terraças [2]. Disto, a ocupação por CO em baixos recobrimentos nas superfícies escalonadas ocorre preferencialmente nos sítios quinas, em comparação aos sítios terraças (111). Suspeita-se que esta preferência de ocupação dos sítios quinas (com maior densidade de carga do que os sítios de alta coordenação) tem como fatores, além da alta estabilidade dessa molécula nos sítios quinas, a re-organização 2D da adcamada do CO nos sítios de alta coordenação, como na plataforma (111). Com isto, entende-se que a difusão do CO em superfície desempenha um papel fundamental na seletividade dos sítios sob regime de UHV.

Assim, para baixos graus de recobrimentos, depois de as moléculas de CO serem adsorvidas nas terraças, há uma alta probabilidade que essas moléculas venham a se difundirem e que se estabilizem nos sítios de mais baixa coordenação, como os sítios (110). De acordo com as idéias gerais descritas acima, durante a formação de uma monocamada de CO, o processo final seria os sítios quinas completamente preenchidos e somente depois disso é que ocorreria o preenchimento das terraças. Por outro lado, sob condições eletroquímicas, para superfícies escalonadas portando curtas terraças (111), tem sido sugerido que a ocupação dos sítios segue um mecanismo similar ao que tem sido sustentado ocorrer sob as condições de UHV [5-10]. Neste sentido, de acordo com as conclusões de Wang *et al.* [5] e Kim *et al.* [6-8], as quais foram produzidas a partir da análise de resultados de FTIR *in situ*, a intensidade de acoplamento de frequência de vibração (intramolecular) do CO em baixo grau de recobrimento é fraca porque a probabilidade de interações entre as moléculas de CO com seus vizinhos (dois, três) é baixa. Mas, a probabilidade de interação com mais vizinhos aumenta à medida em que as terraças passam a ser ocupadas, o que implica acoplamento dipolo-dipolo mais intenso.

De outro ponto de vista, Lebedeva *et al.* [9,10] chegaram em conclusões similares às de Wang *et al.* [5] e Kim *et al.* [6-8]. Assim, utilizando voltametria cíclica, foi observado que o perfil da supressão dos sítios de dessorção de hidrogênio em *steps* nas superfícies escalonadas de platina permitia conclusões de que os sítios quinas eram preferencialmente ocupados por CO. Assim, foi sugerido que os sítios (110) e (100) eram ocupados em fileira e depois ocorreria a ocupação das

terraças (111) a partir das quinas já preenchidas. Vale notar que, levadas em conta as premissas implícitas no modelo proposto por Lebedeva *et al.* [9,10] para a eletrooxidação do CO, as conclusões sobre a ocupação por CO nas superfícies escalonadas reflete no modelo da cinética proposto por esses autores para a eletrooxidação do CO.

Em razão que os sítios em superfícies (escalonadas) da platina são localmente sensíveis a processos em superfície, muitos processos que ocorrem nessas superfícies podem habilitar esses processos como sonda ou mesmo como uma impressão digital da superfície. Essa característica tem sido bem explorada no campo da eletrocatalise, com a utilização de superfícies atômicamente bem orientadas [11]. Assim, de um ponto de vista do perfil de um voltamograma do monocristal da platina apenas no eletrólito suporte, esse perfil pode ser usado como padrão de comparação para se estudar processos que ocorrem em distintos pontos na superfície. Isto é possível porque a interação de moléculas nesses pontos produz distintos efeitos aos quais podem ser monitorados pelo padrão potenciodinâmico gerado após a interação da molécula em distintos tipos de sítios naquelas superfícies. Um exemplo clássico desse tema é a adsorção/dessorção de hidrogênio [11(b)] ou a deposição de metais [11(a)] em uma superfície escalonada de platina, que produz distintos padrões no voltamograma, dependendo se os processos ocorrem em sítios (111), (110) ou em (100). Portanto, de um ponto de vista do método sugerido acima, a adsorção de moléculas, como o CO, pode ser macroscopicamente estudada em superfícies atômicamente bem orientadas, utilizando-se ferramentas estritamente eletroquímicas.

Neste tópico mostraremos experimentalmente que a ocupação do CO nas superfícies escalonadas Pt(*hkl*) | HClO₄ 0,10 mol L⁻¹, na interface eletroquímica, não segue o mecanismo de ocupação os quais se observam ocorrem durante a ocupação da superfícies escalonadas em regime de UHV. Assim, se mostrará que além de não haver ocupação preferencial de sítios quinas, os resultados também são compatíveis considerando que as moléculas na interface eletroquímica Pt(*hkl*) | HClO₄ 0,10 mol L⁻¹ apresentam elevado tempo de residência.

Voltamogramas cíclicos dos monocristais

Os voltamogramas cíclicos dos monocristais da Pt(776) e Pt(554) apenas no eletrólito suporte estão mostrados na 5.1.1(d,e). No entanto, para averiguar a ausência de impurezas no eletrólito suporte, sempre antes que fosse iniciada a aquisição dos experimentos, um voltamograma da Pt(111) era coletado no eletrólito. Se as qualidades do voltamograma coletado era similar ao que está mostrado na Figura 5.1.1(a), as experiências eram prosseguidas; se fossem inferiores, os experimentos eram abortados, quase sempre depois de 6-7 horas de trabalho.

A adsorção do CO e a respectiva ocupação dos sítios

Na Figura 5.2.1 estão mostrados os voltamogramas cíclicos coletados enquanto a monocamada do CO era crescida. Para a aquisição desses experimentos, seguiram-se os seguintes procedimentos: depois que o monocristal era posto na configuração de menisco, o potencial a ser aplicado era mantido a uma taxa de varredura cíclica a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ entre os limites de potenciais $0,05$ e $0,35 \text{ V}$. Logo em seguida, o monóxido de carbono era introduzido apenas na atmosfera da célula, de modo que todo o CO que penetrasse na solução fosse estritamente por difusão e com isso o crescimento da monocamada do CO poderia ser acompanhada por voltametria cíclica. A alta velocidade de varredura foi escolhida com a finalidade de permitir que vários ciclos fossem coletados durante o crescimento de uma mesma monocamada de CO.

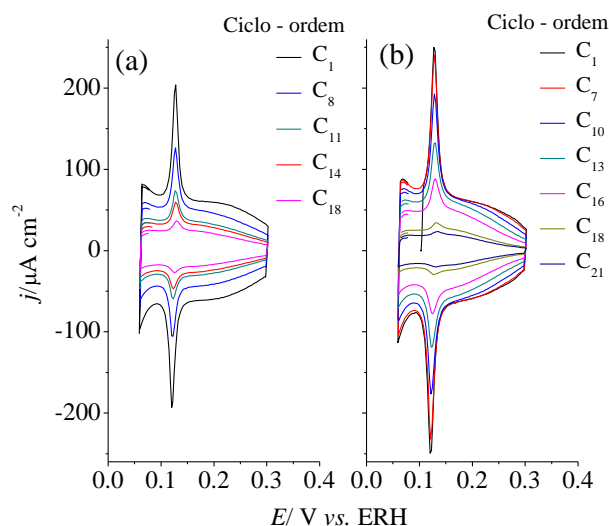


Figura 5.2.1: Voltamogramas cíclicos registrados a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ durante o crescimento de uma monocamada de CO em: (a) – Pt(776); (b) – Pt(554). C_i indica a ordem de coleta; eletrólito HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e $T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como se pode ver na Figura 5.2.1, na medida do transcorrer do tempo, que pode ser a medida da penetração do CO na solução, observa-se que há supressão gradual dos sítios de descarga de hidrogênio. Este efeito se intensifica na medida em que o número de ciclo (tempo) aumenta. Com isto, o bloqueio total^{iv} dos sítios de hidrogênio ocorre depois de cerca de 120 segundos. Tanto para a superfície Pt(776) quanto para a Pt(554) o bloqueio dos sítios de adsorção/dessorção de hidrogênio ocorre mantendo o perfil original do primeiro ciclo voltamétrico. Assim, os sítios quinas (110) são suprimidos na mesma proporção em que os sítios plataforma (111) são suprimidos.

^{iv} Lebedeva *et al.* [9] mostra que o bloqueio total dos sítios de hidrogênio ocorre quando $\theta_{\text{CO}^{\text{total}}}$ é aproximadamente 0,55. O recobrimento máximo, $\theta_{\text{CO}^{\text{máx.}}}$, está entre 0,69-0,75. Isto significa que acima de 0,55 o recobrimento por CO cresce sem deslocar hidrogênio.

Os experimentos anteriores são potenciodinâmicos porque o potencial aplicado estava variando enquanto a monocamada do CO ia sendo crescida. Com a finalidade de verificar se a variação do potencial durante a formação da monocamada do CO afeta o padrão de ocupação dos sítios em uma superfície escalonada, as experiências seguintes foram realizadas sob condições potencioestáticas, isto é, condição em que o potencial aplicado era mantido fixo durante o crescimento da sub-monocamada do CO.

Na Figura 5.2.2(a,b) estão os voltamogramas registrados em uma etapa posterior à formação da sub-monocamada do CO com o potencial aplicado fixo em 0,10 V. Assim, no sentido de permitir o crescimento da sub-monocamada do CO, um fraco fluxo de CO foi introduzido na atmosfera da célula eletroquímica com o cristal atado na configuração de menisco. Como para todas as experiências era usada uma mesma vazão do CO, pôde-se, desse modo, ‘controlar’ o recobrimento parcial por CO a partir do controle do tempo de fluxo do CO na atmosfera da célula – embora disto nem sempre eram obtidos os resultados de recobrimento esperados. Assim, depois de um tempo específico de fluxo do CO, um voltamograma a 0,20 V s⁻¹ era registrado. Esta alta velocidade de varredura foi escolhida no sentido de minimizar a interferência do CO do lado da solução no voltamograma registrado. Desta maneira, dado o curto tempo de ~3 s para a coleta do ciclo voltamétrico, podemos considerar que a resposta de ocupação da superfícies resulta essencialmente em regime de potencial fixo.

Na Figura 5.2.2(a) estão mostrados quatro ciclos correspondentes a quatro diferentes baixos graus de recobrimentos por CO; na Figura 5.2.2(b) os seis tempos de exposições correspondem a seis valores de recobrimentos por CO. Entretanto, reportando-se aos resultados de Lebedeva *et al.* [9], a magnitude de supressão dos sítios de hidrogênio não apresenta relação direta com o grau de recobrimento do CO, uma vez que para θ_{CO} acima de 0,50 há inserção de mais moléculas de CO na adcamada, mesmo estando os sítios de hidrogênio no máximo de supressão.

Na Figura 5.2.2(a) podemos ver que o padrão geral de supressão dos sítios de adsorção/dessorção de hidrogênio é similar ao mostrado na Figura 5.2.1. Considerando que o perfil de supressão dos sítios de hidrogênio dá uma idéia da distribuição da ocupação dos sítios em uma superfície escalonada, podemos assumir que a ocupação dessas superfícies por CO ocorre de uma maneira randômica^v. Similar observação também é válida para o que ocorre na superfície Pt(554), que está mostrado na Figura 5.2.2(b).

^v O termo randômica (ou aleatória) significa que não há preferência de sítios (quinas ou terraças) para a adsorção do CO e não significa que as moléculas de CO não estejam agrupadas reproduzindo alguma estrutura ordenada de longo alcance, como é o caso de super-estruturas já conhecidas.

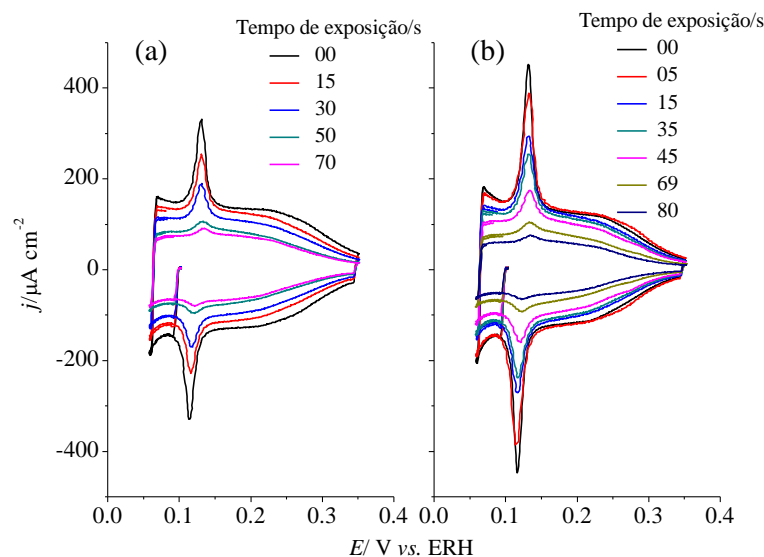


Figura 5.2.2: Voltamogramas cíclicos registrados a $0,20 \text{ V s}^{-1}$ depois de formada a sub-monocamada do CO sobre: (a) – Pt(776); (b) – Pt(554)665). Potencial de adsorção $0,10 \text{ V}$; eletrólito HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e $T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

No exemplo anterior a adsorção potenciostática do CO ocorreu na dita região de hidrogênio. Devido às peculiaridades, especialmente de excesso de carga, dessa região, resolveu-se examinar se o valor do potencial de adsorção desempenhava algum papel importante no perfil de supressão dos sítios de hidrogênio. Assim, os experimentos registrados na Figura 5.2.3 foram obtidos quando o potencial aplicado estava fixado em $0,35 \text{ V}$, isto é, fixado acima do potencial de carga total zero (veja Figura 3.7) [11(b)].

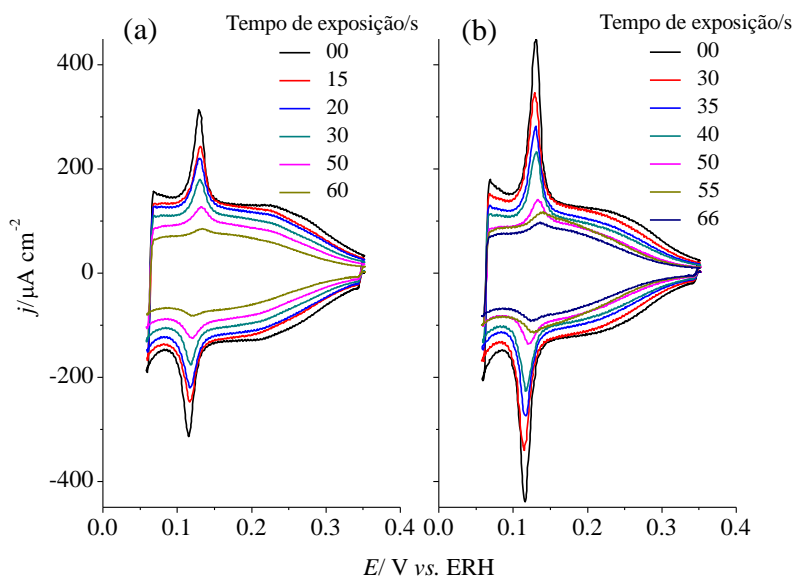


Figura 5.2.3: Voltamogramas cíclicos registrados a $0,20 \text{ V s}^{-1}$ depois de formada a sub-monocamada do CO sobre: (a) – Pt(776); (b) – Pt(554). Potencial de adsorção $0,35 \text{ V}$; eletrólito HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e $T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

No mais, os procedimentos empregados na aquisição destes experimentos foram semelhantes aos empregados na aquisição dos experimentos registrados na Figura anterior. Para o voltamograma correspondente à superfície Pt(776), que está mostrado na Figura 5.2.3(a) e, para superfície Pt(554), que está Figura 5.2.3(b), pode-se ver que padrões gerais de bloqueios dos sítios de hidrogênio são os mesmos que aqueles observados quando o potencial estava fixado em 0,10 V e semelhante àqueles observados quando o potencial aplicado ao eletrodo estava variando a uma taxa de 0,10 V s⁻¹.

A Figura 5.2.4(a) mostra a dependência da ocupação dos sítios quinas e sítios terraços^{vi} em função do tempo, para as superfícies Pt(776) e Pt(554), sob condições de adsorção explicadas para a Figura 5.2.2. Para as terraças as inclinações, correspondentes à supressão dos sítios de hidrogênio, são $|1,097 \mu\text{C cm}^{-2}\text{s}^{-1}|$ e $|1,128 \mu\text{C cm}^{-2}\text{s}^{-1}|$, respectivamente; para as quinas são: $|0,1676 \mu\text{C cm}^{-2}\text{s}^{-1}|$ e $|0,214 \mu\text{C cm}^{-2}\text{s}^{-1}|$, respectivamente. Com base nisso, o tempo requerido para a ocupação dos sítios terraços com carga máxima de $\sim 152 \mu\text{C cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ e $148 \mu\text{C cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ para a Pt(776) e Pt(554) são de ~ 134 s para a ocupação deste sítios. Do mesmo modo, para os sítios quinas, teríamos um tempo estimado em ~ 115 s para ambas as superfície, mas neste caso considerando a carga máxima nos sítios como ~ 22 s. Isto significa que os sítios quinas são preenchidos primeiro do que os sítios terraças, mas este efeito é importante apenas para ocupação da superfície acima de $\sim 40\%$ do bloqueio dos sítios de hidrogênio, como está na Figura 5.2.3(b). Assim, se o termo $\sigma_{\text{step}}/\sigma_{\text{terrace}}$ é constante no tempo, significa que a taxa de ocupação dos sítios quinas é proporcional à taxa de ocupação dos sítios terraços.

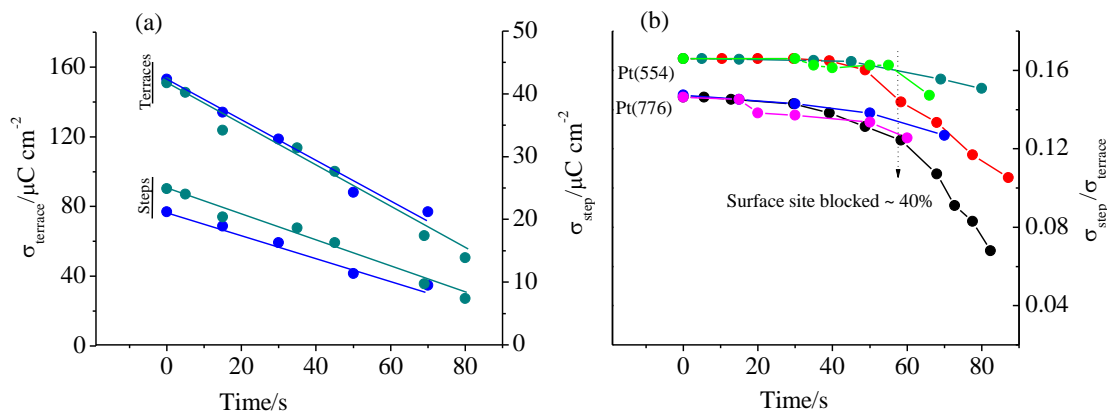


Figura 5.2.4: Dependência da ocupação dos steps em função do progresso do aumento do grau de recobrimento do CO. Dados obtidos das Figuras 5.2.1 e 5.2.2.

^{vi} A densidade de carga teórica (σ_{step}) nos steps (110) para uma superfície escalonada M(S)-[n(111)×(110)] é: $\sigma_{\text{step}} = \frac{2e}{\sqrt{3}d^2} \frac{1}{n-2/3}$, em que $2e/(\sqrt{3}d^2)$ é a densidade de sítios na plataforma (111), sem steps.

Pode-se ver que as velocidades de ocupação dos sítios terraças e quinas são semelhantes apenas para baixos graus de recobrimentos. A taxa de ocupação dos sítios quinas torna-se maior na medida em que o grau de recobrimento aumenta, de modo que para bloqueio dos sítios de hidrogênio da ordem de 40 %, a taxa de ocupação dos sítios quinas é muito mais superior do que a taxa de ocupação dos sítios terraços. Isto, antecipando discussão, pode indicar que havendo redução das distâncias médias entre as moléculas do CO adsorvidas, as interações repulsivas entre moléculas de CO adsorvidas vizinhas pode passar a influenciar o padrão de distribuição de ocupação dos sítios, afetando principalmente a ocupação dos sítios quinas.

A adsorção do CO na ausência de polarização externamente aplicada

Para a realização da experiência seguinte, adotou-se o seguinte procedimento: depois do tratamento de *flame annealing*, o monocristal foi transferido para a célula eletroquímica, protegido com uma gota de água pendente; em seguida foi registrado um voltamograma cíclico para averiguar a limpeza da solução e orientação da superfície do metal. Em seguida, o cristal foi suspenso do contato com a solução e com uma gotícula desta pendente (com a célula desaerada), o gás CO foi introduzido rapidamente no ambiente da célula sobre a solução, para permitir o contato do CO com parte da superfície do metal atômica orientada. Depois de cerca de 4 segundos disto (para não permitir o total bloqueio da superfície), o monocristal foi abaixado para manter contato com a solução e ser imediatamente polarizado em 0,30 V. Em seguida dois ciclos voltamétricos seqüenciais (C_1 e C_2) foram registrados. Os resultados estão na Figura 5.2.5.

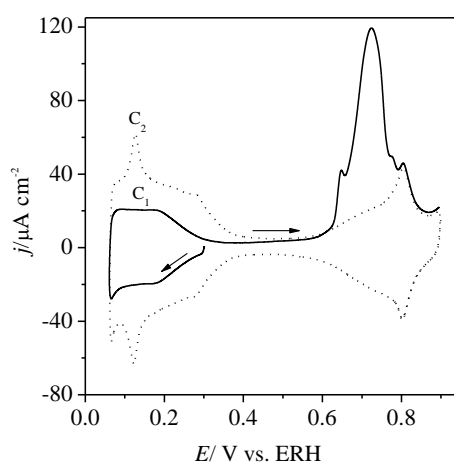


Figura 5.2.5: Voltamogramas cíclicos registrados a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ depois de formada a sub-monocamada do CO sobre a Pt(10 10 9) sem polarização externamente aplicada. Eletrólito HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e $T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

No presente caso é notável que os sítios quinas (110) são os principais bloqueados, o que indica a adsorção preferencial do CO nestes sítios, quando a interface não está sob influência de polarização externamente aplicada. A estimativa de bloqueio dos sítios de hidrogênio é de ~43 %.

Sítios liberados durante a eletrooxidação do CO em baixo recobrimento

Na aquisição dos experimentos seguintes (Figuras 5.2.6 e 5.2.7), a sub-monocamada do CO foi formada semelhante aos dados das Figuras 5.2.2 e 5.2.3. Mas, como desejava-se aqui verificar o que ocorre com a eletrooxidação do CO, programou-se o potencial aplicado para executar uma varredura na região de hidrogênio e, em seguida, realizar uma varredura de potencial a partir da região de hidrogênio até 0,76 V, ambas a uma taxa de 0,20 V s⁻¹.

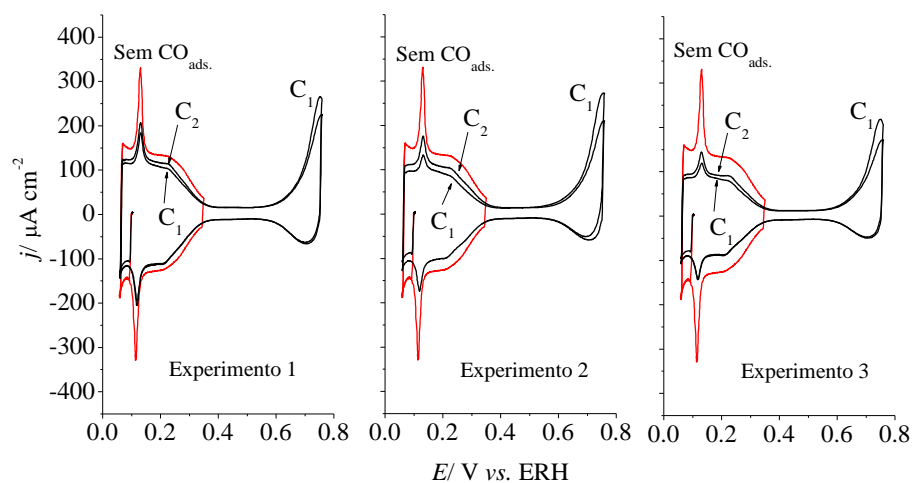


Figura 5.2.6: Voltamogramas cíclicos registrados a 0,20 V s⁻¹ depois de formada o baixo grau se recobrimento do CO sobre a Pt(776). Potencial de adsorção 0,10 V; eletrólito HClO₄ 0,10 mol L⁻¹ e T ≅ 25 °C. Cada experimento corresponde a um suposto valor diferente de grau de recobrimento por CO.

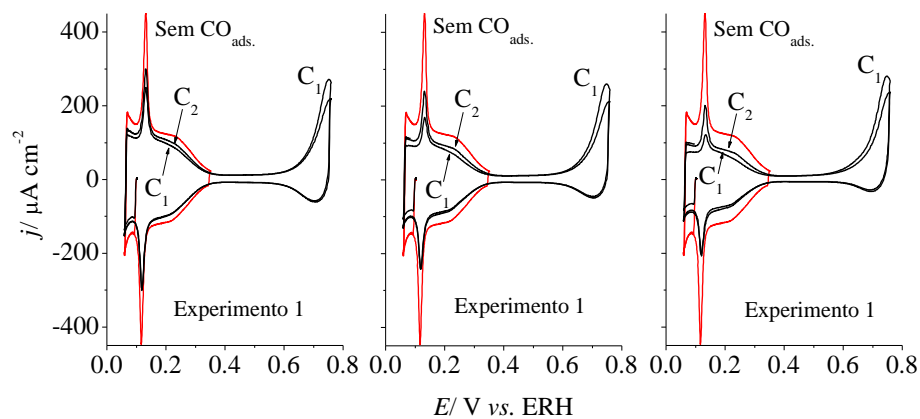


Figura 5.2.7: Voltamogramas cíclicos registrados a 0,20 V s⁻¹ depois de formada o baixo grau se recobrimento do CO sobre a Pt(554). Potencial de adsorção 0,10 V; eletrólito HClO₄ 0,10 mol L⁻¹ e T ≅ 25 °C. Cada experimento corresponde a um suposto valor diferente de grau de recobrimento por CO.

Com isto, estabelecida essa estratégia, a interferência do CO da solução nos *strippings* do CO e nos voltamogramas relativos à adsorção do CO pode ser considerada desprezível. No sentido de permitir uma direta comparação de desvios de perfis dos voltamogramas após a parcial eletrooxidação do CO, junto de cada ciclo do voltamograma *stripping* do CO (C_1 é o primeiro ciclo do *stripping* e C_2 é o segundo ciclo) está sobreposto um voltamograma do metal apenas no eletrólito suporte à mesma velocidade de varredura, registrando apenas a região de hidrogênio. Com isto podemos ver que para todas as sub-monocamadas do CO para as duas superfícies, a eletrooxidação da sub-monocamada do CO gera a liberação simultaneamente de sítios localizados nas terraças (111) e nos *steps* (110), isto é, sítios de alta e baixa coordenação são ao mesmo tempo liberados.

A $0,20 \text{ V s}^{-1}$ desde que o potencial $0,76 \text{ V}$ não é suficientemente positivo para permitir que todo o CO adsorvido seja eletrooxidado, acreditamos que há eletrooxidação parcial da sub-monocamada do CO. A evidência a que podemos nos sustentar é que em C_2 (segundo ciclo coletado depois da parcial remoção do CO) não há recuperação do perfil da região de hidrogênio, no perfil que é da superfície do metal sem CO adsorvido. Cada experimento corresponde a um valor diferente de baixo grau de recoberto.

A tabela abaixo mostra as densidades de cargas de dessorção de hidrogênio nos sítios quinas e terraças para os diferentes ciclos voltamétricos na Figura 5.2.6 e 5.2.7.

Tabela 5.2.1: Densidade de carga de hidrogênio nos sítios quinas ($\sigma_{110}/\mu\text{C cm}^{-2}$) e nos sítios terraças ($\sigma_{\text{terraças}}/\mu\text{C cm}^{-2}$) para o voltamograma no braco; para o primeiro ciclo 1 (C_1) e para o segundo ciclo (C_2), referentes às Figuras 5.2.6-7.

(a) – Dados obtido da Figura 5.2.6.

Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
Branco: $\sigma_{110} \sim 19$; $\sigma_{\text{terraças}} \sim 166$	Branco: $\sigma_{110} \sim 19$; $\sigma_{\text{terraças}} \sim 166$	Branco: $\sigma_{110} \sim 19$; $\sigma_{\text{terraças}} \sim 166$
C_1 : $\sigma_{110} \sim 13,1$; $\sigma_{\text{terraças}} \sim 122$	C_1 : $\sigma_{110} \sim 9,8$; $\sigma_{\text{terraças}} \sim 101,1$	C_1 : $\sigma_{110} \sim 9,4$; $\sigma_{\text{terraças}} \sim 94,4$
C_2 : $\sigma_{110} \sim 14,2$; $\sigma_{\text{terraças}} \sim 133$	C_2 : $\sigma_{110} \sim 13$; $\sigma_{\text{terraças}} \sim 121$	C_2 : $\sigma_{110} \sim 10$; $\sigma_{\text{terraças}} \sim 106$

(b) – Dados obtido da Figura 5.2.7.

Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
Branco: $\sigma_{110} \sim 26$; $\sigma_{\text{terraças}} \sim 177$	Branco: $\sigma_{110} \sim 26$; $\sigma_{\text{terraças}} \sim 177$	Branco: $\sigma_{110} \sim 26$; $\sigma_{\text{terraças}} \sim 177$
C_1 : $\sigma_{110} \sim 14,8$; $\sigma_{\text{terraças}} \sim 108$	C_1 : $\sigma_{110} \sim 12,4$; $\sigma_{\text{terraças}} \sim 85,5$	C_1 : $\sigma_{110} \sim 9,9$; $\sigma_{\text{terraças}} \sim 68,2$
C_2 : $\sigma_{110} \sim 16$; $\sigma_{\text{terraças}} \sim 122$	C_2 : $\sigma_{110} \sim 15$; $\sigma_{\text{terraças}} \sim 103,2$	C_2 : $\sigma_{110} \sim 13$; $\sigma_{\text{terraças}} \sim 87$

A partir dos dados desta tabela podemos ver que, para um mesmo ciclo voltamétrico, a razão $\sigma_{110}/\sigma_{\text{terraças}}$ é aproximadamente constante. Isto implica que terraças (111) e quinas (110) são liberadas nas mesmas proporções.

Discussão

Na interface eletroquímica, consideremos as interações $\text{CO}_{\text{ads.}}-\text{CO}_{\text{ads.}}$, $\text{CO}_{\text{ads.}}-\text{H}_{\text{ads.}}$, $\text{H}_{\text{ads.}}-\text{H}_{\text{ads.}}$ em uma superfície metálica fcc (111), da platina. As interações laterais atuam favorecendo o surgimento de organização 2D do CO, gerando uma distribuição não randômica. Assim, a interação $\text{CO}_{\text{ads.}}-\text{CO}_{\text{ads.}}$ direciona o padrão, de distribuição 2D, de adsorção do CO, ao mesmo tempo em que afeta a barreira de ativação de difusão, assim como determina a intensidade de rotação e translação frustradas do $\text{CO}_{\text{ads.}}$.

As interações repulsivas $\text{CO}_{\text{ads.}}-\text{CO}_{\text{ads.}}$ tendem a causar espaços livres na superfície, o que pode aumentar a periodicidade da estrutura 2D formada pela camada do $\text{CO}_{\text{ads.}}$. Mas se as forças entre $\text{CO}_{\text{ads.}}-\text{CO}_{\text{ads.}}$ forem atrativas, surgem pequenos domínios de $\text{CO}_{\text{ads.}}$ segregados. Williams *et al.* [12] propõe duas possibilidades nas quais se pode especular sobre o mecanismo de formação de ilhas: (1) limitação imposta por sítios quinas, que impedem a difusão de espécie adsorvida, por aqueles sítios apresentarem alta estabilidade para as espécies adsorvidas (isto age como uma barreira para difusão); (2) limitadas distâncias para difusão. Nesse caso, se há atração entre as espécies adsorvidas próximas, surge a formação de pequenos domínios, os quais podem, naturalmente, crescer. Desse modo, se as interações $\text{CO}_{\text{ads.}}-\text{H}_{\text{ads.}}$ forem, mesmo que fracamente, repulsivas e se as interações $\text{H}_{\text{ads.}}-\text{H}_{\text{ads.}}$ e $\text{CO}_{\text{ads.}}-\text{CO}_{\text{ads.}}$ forem menos repulsivas do que a interação $\text{CO}_{\text{ads.}}-\text{H}_{\text{ads.}}$, há a formação de ilhas. Essa hipótese é razoável, tendo em vista que se observa que há um deslocamento na frequência de $\sim 12 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 0,12 \text{ kJ mol}^{-1}$) do $\text{CO}_{\text{ads.}}$ na presença de hidrogênio, como está documentado na referência [13].

Antes que se desenvolva uma interpretação para os resultados apresentados nas Figuras 5.2.1-3 é importante que sejam feitas algumas considerações sobre a interface eletroquímica $\text{Pt}(hkl)|\text{HClO}_4$ 0,10 mol L⁻¹ na região de hidrogênio, sem CO adsorvido. Assim, em potenciais mais negativos do que o potencial de carga total zero, a superfície do metal encontra-se parcialmente recoberta com hidrogênio. No potencial de carga total zero, não há predominância de formas de orientação das moléculas de água em relação à superfície do substrato eletrificada, o que dá origem ao máximo na entropia na dupla camada [14]. Em potenciais mais negativos do que o potencial de carga total zero, as moléculas de água nas proximidades da superfície do metal eletrificado estão alinhadas com os átomos de hidrogênio mais próximos à superfície. Daí que adsorção do CO na interface polarizada ocorre mediante uma reação de deslocamento do hidrogênio atômico adsorvido. Por outro lado, sob condições experimentais da Figura 5.2.5, adsorção do CO ocorre sem influências destas forças, o que pode explicar a possível relativa

maior mobilidade do CO naquele tipo de interface e, por conseguinte, preferência de ocupação dos sítios quinas em detrimento dos sítios terraços.

No presente trabalho, as condições potenciodinâmicas e as potenciostáticas para a formação da sub-monocamada do CO levam à produção de perfis similares de supressão dos sítios de descarga de hidrogênio. Essa surpreendente preservação da simetria nos perfis dos voltamogramas para diferentes graus de recobrimentos por CO pode ser interpretado de um ponto de vista qualitativo e geral, que os sítios quinas não apresentam papel especial na seletividade de ocupação dos sítios das superfícies escalonadas. Isto ainda implica que a ocupação ocorre de uma maneira aleatória. Se assim for, a velocidade de recobrimento por CO é limitada pela frente de propagação das moléculas do CO na solução. A aleatoriedade implica que, depois de as moléculas do CO serem adsorvidas, não há ‘suficiente’ mobilidade do CO_{ads.} no sentido que as moléculas adsorvidas nas terraças [CO-(111)] sejam ‘orientadas’ a se dirigirem para os sítios quinas [CO-(110)] ou pelo menos que, dado que não há aparente mobilidade das moléculas adsorvidas, não há acomodação casual dessas moléculas preferencialmente nos sítios quinas. Isto significa que as moléculas de CO adsorvidas apresentam longo tempo de residência ou que as moléculas de CO adsorvidas apresentam muito baixa mobilidade interfacial Pt(111) | HClO₄ 0,10 mol L⁻¹ electroquímica. Entretanto, a não preferência da não ocupação dos sítios é limitada a baixo grau de recobrimento. Assim, como é demonstrado na Figura 5.2.5, dado que a taxa de ocupação dos sítios quinas torna-se mais elevada com o aumento do grau de recobrimento, é provável que interações laterais passem a influenciar a distribuição da ocupação dos sítios à medida em que o grau de recobrimento aumenta. Assim, embora haja diferença nas energias de adsorção de CO-(111) e CO-(quinas), essa diferença não é suficiente para impingir diferença na taxa de adsorção, deste que as interações laterais não se tornem importantes.

A interface electroquímica representa um aumento da barreira de potencial de ativação de difusão em superfície, como foi verificado por Wieckowski *et al.* [15,16]. Isto é esperado tendo em vista o que foi apresentado no primeiro e segundo parágrafos deste tópico (discussão). Portanto, desde que não há evidências da seletividade de sítios ou ocupação preferencial de sítios na Pt(*hkl*) pelo CO, as propostas aqui apresentadas estão em contradição com as conclusões de Kim *et al.* [6-8] e Lebedeva *et al.* [9,10], de acordo com as quais o preenchimento por CO nas superfícies escalonadas obedecem a princípios similares, os quais ocorrem na interface metal/ar em UHV.

Nas experiências de Lebedeva *et al.* [9,10], a sub-monocama do CO foi formada e em seguida a solução foi borbulhada com Ar durante cerca de 20 minutos. No presente trabalho foi experimentalmente observado, Figura 5.2.8, que por mais que o eletrólito suporte esteja com

sinais de ausência de contaminação, se formada uma baixa monocamada do CO e se em seguida a solução for borbulhada com Ar durante cerca de 40-60 minutos, o que se perceberá é que os sítios quinas (110) passarão a ser os principais bloqueados, em comparação aos sítios terraças (111). Assim, nos casos em que a superfície está sub-saturada com CO e em seguida, se a solução for borbulhada por prolongado tempo, o resultado produzido será como o que está mostrado na Figura 5.2.8, para o qual os bloqueios preferenciais dos sítios quinas (110) deve ser decorrente essencialmente da ocupação destes sítios por contaminação; e não que seja um processo que indique ocupação preferencial dos sítios quinas (110) pelo CO, durante a formação de monocamada de CO.

Nota-se que a superfície apresentava um pouco, muito poucos, defeitos (100), mas isso não interfere nos resultados da análise da questão. Por outro lado, nas experiências de Kim *at al.* [6-8], provavelmente o que ocorre é uma mascaração de efeitos decorrentes de interferências providas de acoplamento dipolo-dipolo entre adsorbatos em baixos e em altos graus de recobrimentos; também pode ser que a dubiedade do problema pode vir de acoplamento dipolo-dipolo entre adsorbatos presentes em várias simetrias de adsorção.

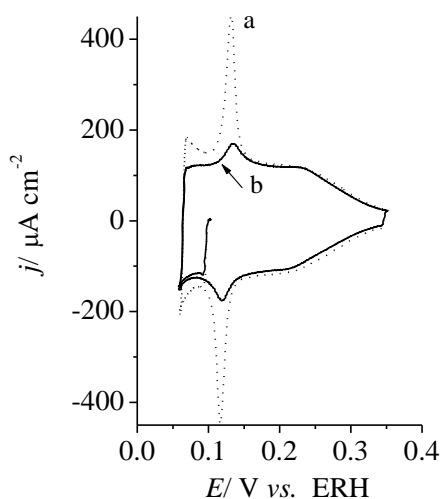


Figura 5.2.8: Superfície Pt(554): a - o ciclo sem CO_{ads} ; b - refere-se à adsorção do CO em muito baixo recobrimento e borbulhada a solução com Ar durante 50 minutos. Potencial de adsorção 0,10 V; eletrólito HClO_4 0,10 mol L^{-1} e $T \cong 25$ °C.

De acordo com as experiências mostradas na Figura 5.2.2, o tempo requerido para a formação de uma sub-monocamada de CO pode ser estimado ser $\sim 1,1$ minuto. Assim, se aplicada a *random walk hypothesis* [17] para 1/2 das distâncias medias (L) entre duas fileiras atômicas próximas para as superfícies escalonadas empregadas no presente estudo, teremos um coeficiente

de difusão em superfície máximo (definido como $D_0 \propto \langle L^2 \rangle / t$) estimado como cerca de $D_0 < 10^{18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Neste valor foi considerado que a distância media mínima entre os centros de dois átomos de platina próximos é da ordem de $2,78 \text{ \AA}$. Aquele valor está muito abaixo do valor reportado por Lebedeva *et al.*, para as quais o coeficiente de difusão do CO em superfície é cerca de $10^{13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ sobre Pt(111) em solução de H_2SO_4 na interface eletroquímica [18] ^{vii}. Por outro lado, o valor estimado no presente trabalho está mais próximo do valor estimado por Samjeské *et al.* [19], que fora da ordem de $10^{17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para CO sobre Pt(111) e sobre eletrodepósito de rutênio em Pt(111). Agora consideramos que, dado que a ocupação da superfície ocorre de um modo ramdômico, a falta de preferencial supressão de descarga de hidrogênio nos sítios quinas indica que, mesmo que as moléculas de CO sejam adsorvidas em sítios terraças próximas aos sítios quinas, estas moléculas adsorvidas não são deslocadas em direção aos últimos sítios. Com isto, o valor de D_0 passa a ser ainda menor do que $10^{20} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

A surpreendente resposta provinda da eletrooxidação da sub-monocamada do CO é que o perfil gerado após a remoção oxidativa parcial daquele, indica que a eletrooxidação a remoção eletrooxidativa dessa molécula ocorre em todos os pontos na superfície. Assim, tanto os sítios quinas quanto os sítios terraças são desocupados na mesma proporção. Este comportamento parece ser independente do tipo de superfície e do valor do recobrimento por CO. Ademais, este é um tema que mere aprofudamento experimental.

Considerações finais

Foi experimentalmente observado e quantitativamente analisado que independente de ser sob regime potenciodinâmico ou potencioestático, a sub-monocamada do CO, na interface eletroquímica, crece sem ocupação preferencial dos sítios, quinas ou terraças. Disto decorre o muito baixo coeficiente de difusão do CO_{ads} na interface eletroquímica $\text{Pt}(hkl) | \text{HClO}_4 \text{ } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Assim, o preenchimento da supefície ocorre sem que haja deslocamento de CO-(111) em direção às quinas (110). A eletrooxidação de sub-monocamada de CO toma lugar em todos os pontos na superfície, liberando tantos sítios quinas (110) quanto sítios terraças (111).

^{vii} Vale ressaltar que, para que fosse atingido esse valor para o coeficiente de difusão do CO em superfície, Lebedeva *et al.* fizeram uso de parâmetros coletados do CO em condições de UHV, como o *sticking coefficient*.

5.3. Mobilidade do CO adsorvido em Pt(111) em processo de eletrooxidação

Stripping de monocamada de CO na superfície Pt(111)

Antes de apresentar os resultados experimentais de FTIR *in situ*, por razões que a ‘estrutura’ da superfície da Pt(111) usada nas experiências de FTIR não ser a mesma que a usada nas outras experiências eletroquímicas, apresentar-se-á um experimento de *stripping* de CO na superfície da Pt(111) utilizada nas experiências de FTIR. Isso deve-se ao tamanho da área dessa superfície ($\sim 0,79 \text{ cm}^2$) ser bem maior do que a dos outros monocristais ($\sim 0,0453 \text{ cm}^2$), o que confere mais defeitos na primeira superfície. Outra razão é que a face do monocristal utilizado nas experiências de FTIR é prensando diretamente contra o prisma de CaF_2 , o que pode gerar imperfeições superficiais. Por último é que não se atingi o mesmo nível limpeza da célula de FTIR que se atinge com a célula usada nas experiências eletroquímicas.

O procedimento experimental para a aquisição do voltamograma da Figura 5.3.1 foram: após o procedimento de *flame annealing* e transferido o metal Pt(111) para a célula eletroquímica, antes da inserção do mesmo na solução, o potencial do eletrodo foi ajustado para 0,05 V; com a parte orientada do metal mergulhada na solução de trabalho, CO foi borbulhado por 5 min. e em seguida a solução foi desaerada com Ar por 20 min.. C_1 é o primeiro ciclo e C_2 é o segundo ciclo, no qual não há mais CO na superfície. A inserção mostra que a pré-oxidação da monocamada do CO começa nas imediações de 0,35 V e exibe um máximo em torno de 0,57 V. A carga associada com a pré-oxidação, calculada entre 0,35 e 0,65 V sem correção da linha de base, é de $\sim 30 \mu\text{C cm}^{-2}$, ou seja, 6,3 % da total ocupação da superfície por CO.

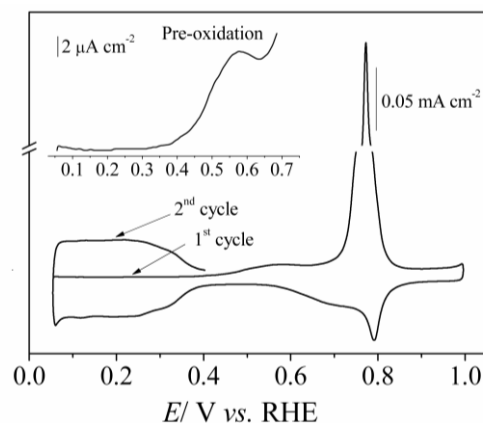


Figura 5.3.1: *Stripping* da eletrooxidação da monocamada de CO sobre a Pt(111) em HClO_4 0,10 mol L^{-1} formada em 0,05 V. A inserção destaca a pré-oxidação. Velocidade de varredura 0,05 V s^{-1} ; temperatura 25 $^\circ\text{C}$. Coletado na célula de FTIR.

A pré-oxidação do CO se estende até potenciais pouco abaixo dos picos anômalos da Pt(111) em solução de HClO_4 . O pico principal da eletrooxidação da camada de CO ocorre em

torno de 0,78 V. Acima de 0,83 V não há CO em superfície. Por técnicas espectroscópicas *in situ*, nessa mesma região de potenciais é sugerida a intensificação das interações da água com a superfície eletrificada [1].

Stripping de CO por sucessivos pequenos saltos de potenciais

Com o potencial aplicado fixo em 0,05 V, o CO foi borbulhado no eletrólito por 5 minutos e depois ele foi purgado com Ar por mais 20 minutos para remover da solução o CO não adsorvido. Em seguida, o monocristal foi prensado contra o prisma (de CaF_2) para formar a camada fina. Depois disto, foram coletados espectros entre 0,05 e 1,00 V com intervalos de 25 mV. Esses espectros, reprocessados, estão mostrados na Figura 5.3.2. São observadas as seguintes bandas com máximos em: $\sim 2.060 \text{ cm}^{-1}$, atribuída ao CO^{L} [2]; $\sim 1.826 \text{ cm}^{-1}$, atribuída ao CO^{P} [2]; $\sim 2.343 \text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento anti-simétrico $[\nu(\text{O}^-\text{C}^-\text{O})]$ do CO_2 dissolvido na camada fina; $\sim 1.785 \text{ cm}^{-1}$, atribuída ao CO^{T} [2]. Para a situação em que há CO em solução, em $\sim 0,05 \text{ V vs. ERH}$, as imagens de STM *in situ* mostraram tratar-se da estrutura do CO do tipo $p(2 \times 2)\text{-3CO}$ [2(a)], constituída por 1 molécula de CO^{L} e 2 moléculas de CO^{T} (veja a Figura 5.3.5(a)).

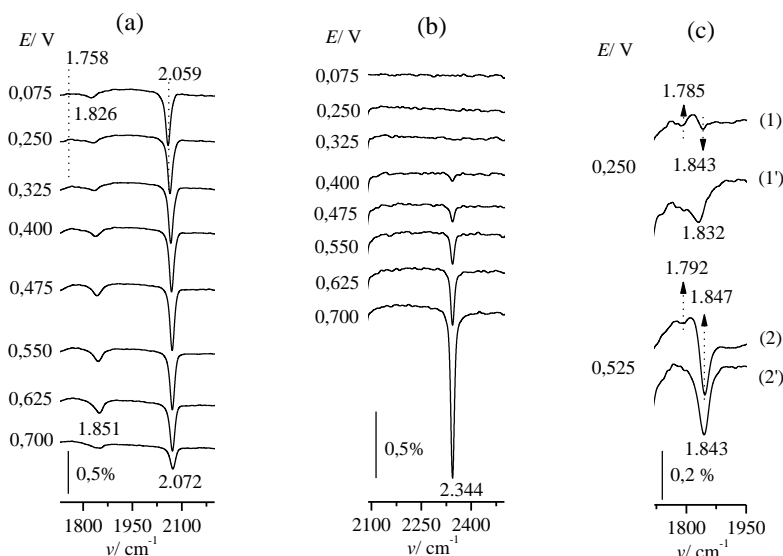


Figura 5.3.2: Espectros de FTIR *in situ* coletados durante a eletrooxidação de monocamada de CO sobre a Pt(111) em HClO_4 0,10 mol L^{-1} , formada em 0,05 V. Em (a) estão os espectros com as bandas dos CO^{L} e CO^{P} destacadas e em (b), estão as bandas do CO_2 ; em (c) estão dois espectros com as correspondentes bandas bipolares e absolutas. $T \cong 23^\circ \text{ C}$. Espectro de referência 1,00 V. Cada espectro contém uma média de 16 *scans* e resolução 4 cm^{-1} .

No painel (c) estão dois pares de espectros, um de cada par é o espectro não reprocessado do seu par. Percebe-se que a banda de baixa frequência se desloca para valores de frequências mais altos quando o potencial aplicado se torna mais positivo, e isto pode ser explicado com base

no *Stark Effect Tuning*, que foi discutido no capítulo 3. No potencial 0,250 V, a banda que aparece em $\sim 1.785 \text{ cm}^{-1}$ diminui em relação ao que aparecia em 0,525 V; enquanto que a banda em $\sim 1.843 \text{ cm}^{-1}$ aumenta para $\sim 1.847 \text{ cm}^{-1}$ em 0,525 V. Neste potencial, a banda em 1.792 cm^{-1} já é quase desprezível. Para o espectro reprocessado, para a banda de baixa frequência, 1.785 cm^{-1} em 0,250 V, os adsorbatos responsáveis por ela são gradualmente convertido em adsorbatos que aparecem em frequências mais elevadas, isto é, em 1.843 cm^{-1} . Esta inferência de interconversão pode ser justificada em virtude de tratar-se de CO adsorvido e depois da banda em $\nu_{\text{CO}} > 1.792 \text{ cm}^{-1}$, a que ocorre em $\nu_{\text{CO}} > 1.843 \text{ cm}^{-1}$ é a única a apresentar mudanças significativas quando não há produção de CO_2 ; enquanto que a banda em $\nu_{\text{CO}} > 1.843 \text{ cm}^{-1}$ só aumenta. Em potenciais acima de 0,525, a banda que aparece em $\nu_{\text{CO}} > 1.847 \text{ cm}^{-1}$ tanto faz ser com relação ao espectro reprocessado ou não reprocessado, é atribuída essencialmente ao CO^{P} . Entretanto, abaixo daquele potencial, essa banda pode ser atribuída aos CO's multicoordenados, que reúnem os CO's ponte e tricoordenado, gerando uma mesma banda quando o espectro original é reprocessado.

Para uma melhor verificação da variação da magnitude das intensidades das bandas e frequências dos CO's em função do potencial, a Figura 5.3.3 no painel (a) mostra a tendência A_{CO} vs. E ; no painel (b) está a tendência ν_{CO} vs. E . Pode-se ver que o potencial de início de formação de CO_2 está localizado em torno de 0,35 V, em acordo com a inserção da Figura 5.3.1. Com relação à Figura 5.4.1, tal discrepância quanto aos potenciais de inícios da eletrooxidação do CO pode ser devido à presença de desordem na superfície para as experiências de FTIR *in situ*.

Uma comparação entre as intensidades das bandas integradas dos CO's e CO_2 sugerem que as intensidades integradas das bandas dos CO^{L} e CO^{P} não têm um comportamento de depleção que acompanha, em oposição, a evolução da banda de CO_2 . Isto é estranho tendo em mente que a produção do CO_2 se dá necessariamente a partir do consumo das moléculas de CO adsorvidas. E, assim sendo, esperar-se-ia que ambas as intensidades integradas das bandas dos respectivos CO's diminuíssem! Mas, inesperadamente, não é isso que ocorre...

Para o CO^{L} entre os potenciais $0,07 \text{ V} < E < 0,37 \text{ V}$, a frequência varia linearmente e apresenta um declive, *Stark Effect Tuning*, $d\nu_{\text{CO}^{\text{L}}}/dE \cong 33 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$, valor este em acordo com os resultados da literatura [2(a)]. Acima de 0,37 V, tal linearidade é completamente quebrada, implicando mudanças na estrutura da dupla camada elétrica. Entre 0,57 V e 0,77 V o comportamento da curva $\nu_{\text{CO}^{\text{L}}}$ vs. E apresenta o aspecto de um U, com declive negativo entre 0,57 V and 0,62 V. Similar comportamento fora pela primeira vez observado por Yoshimi *et al.* [3] e

depois também verificado por Stamenkovic *et al.* [4]. Adicionalmente, Yoshimi *et al.* [3] verificaram que o comportamento v_{CO}^{L} vs. E na forma de um U não aparece se o CO for adsorvido em potenciais acima de 0,40 V vs. RHE. Stamenkovic *et al.* [4] formularam que tal comportamento é devido à ação do ânions na camada de CO_{ads} , com relaxação/compressão, assim que a camada de CO_{ads} é parcialmente eletrooxidada. Mas essa proposta não explica o que se passa em v_{CO}^{P} vs. E . Ademias, se o dito *anomalous behavior* [4] é um efeito de compressão da camada do CO, isto não fica claro quando o eletrólito é solução de HClO_4 , uma vez que se atribui que o ânion $(\text{ClO}_4)^-$ não sofre adsorção específica em platina (111) [5].

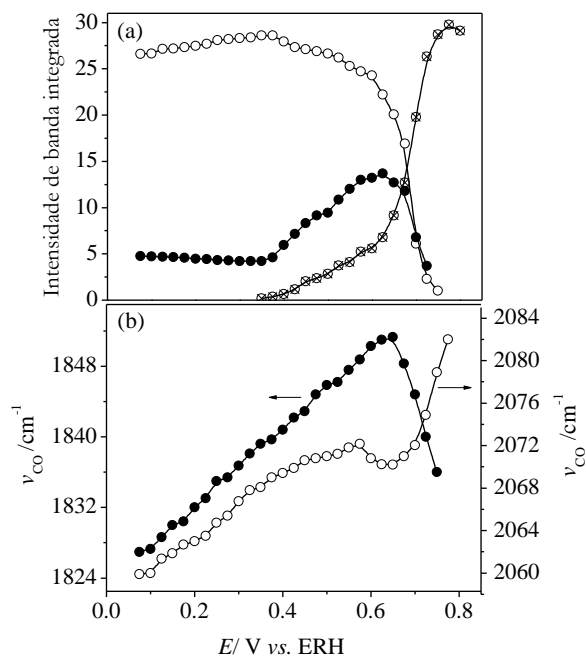


Figure 5.3.3: Dependência da (a) intensidade de banda integrada e (b) frequência correspondente ao CO^{L} (O), CO^{P} (●), e CO_2 (⊗), todas em função do potencial do eletrodo. Dados extraídos da Figura 5.3.2.

Na Figura 5.3.3(b), acima de 0,65 V, $dv_{\text{CO}}^{\text{L}}/dE$ torna-se positivo e a $\nu_{\text{CO}}^{\text{L}}$ passa a aumentar muito rapidamente, apresentado um declive $dv_{\text{CO}}^{\text{L}}/dE \cong 135 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$. Já o declive $dv_{\text{CO}}^{\text{P}}/dE$ é linear entre os potenciais $0,07 \text{ V} < E < 0,62 \text{ V}$, com *Stark Effect Tuning* $\sim 44 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$. Acima de 0,62 V, a $\nu_{\text{CO}}^{\text{P}}$ passa a diminuir muito rapidamente, de forma que $dv_{\text{CO}}^{\text{P}}/dE$ se torna negativo e este comportamento se estende até o potencial de total consumo da camada do CO.

Stripping de CO por salto de potencial de 0,05 V para 0,60 V

Nesta experiência as condições de adsorção do CO foram as mesmas que as do item anterior. No entanto, em vez de varredura de potenciais, foram empregados saltos de potenciais,

como uma cronoamperometria, mas com o eletrodo prensado contra o prisma. Os espectros resprocessados estão mostrados na Figura 5.3.4.

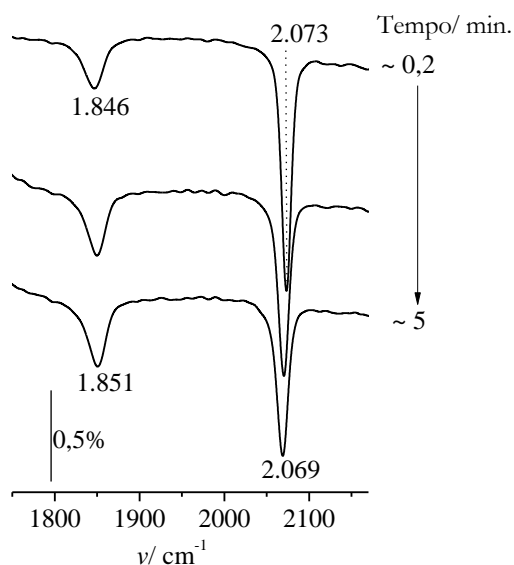


Figure 5.3.4: Espectros representativos da seqüência coletada durante a oxidação de uma monocamada de CO sobre a Pt(111) em 0,60 V em HClO_4 0,10 mol L^{-1} . Monocamada de CO formada em 0,05 V. $T \cong 23^\circ \text{C}$. Cada espectro contém uma média de 16 *scans* e resolução 4 cm^{-1} .

As únicas bandas que aparecem estão com máximos localizados em torno de 2.073 e 1.864 cm^{-1} , atribuídas ao CO^{L} e CO^{P} , respectivamente [2]. Para o espectro de referência, foi escolhido o último espectro da série, no qual já não havia mais sinal de CO adsorvido. Para a situação com CO em solução, em $\sim 0,40 \text{ V vs. ERH}$, as imagens de imagens de STM *in situ* sugeriram tratar-se da estrutura $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23,4^\circ-13\text{CO}$ [2(a)], que é constituída por 1 molécula de CO quase linear; 6 moléculas quase CO quase ponte. Um esquema dessa estrutura e da $p(2 \times 2)-3\text{CO}$ estão na Figura 5.3.5.

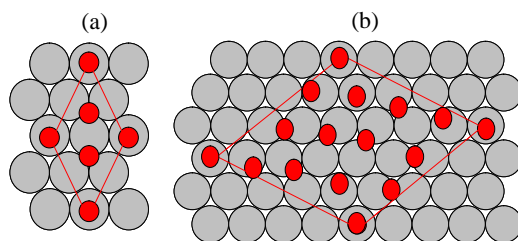


Figura 5.3.5: Simulação de modelos de super-estruturas de CO_{ads} na face Pt(111) em meio ácido [2(a)] em potenciais do eletrodo definidos. (a): $p(2 \times 2)-3\text{CO}$ em $\sim 0,00 \text{ V vs. ERH}$; (b): $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23,4^\circ-13\text{CO}$ em $\sim 0,40 \text{ V vs. ERH}$. Bolas vermelhas representam moléculas de CO_{ads} ; bolas cinzas representam a superfície Pt(111).

As tendências das intensidades e frequências das bandas em função do tempo estão mostradas na Figura 5.3.6. A inserção mostra a razão $A_{\text{CO}^{\text{P}}}/A_{\text{CO}^{\text{L}}}$ em função do tempo. Para tempos até cerca de 4 minutos, a intensidade de banda do CO^{L} diminui $\sim 25\%$; enquanto que a intensidade de banda do CO^{P} aumenta $\sim 62\%$.

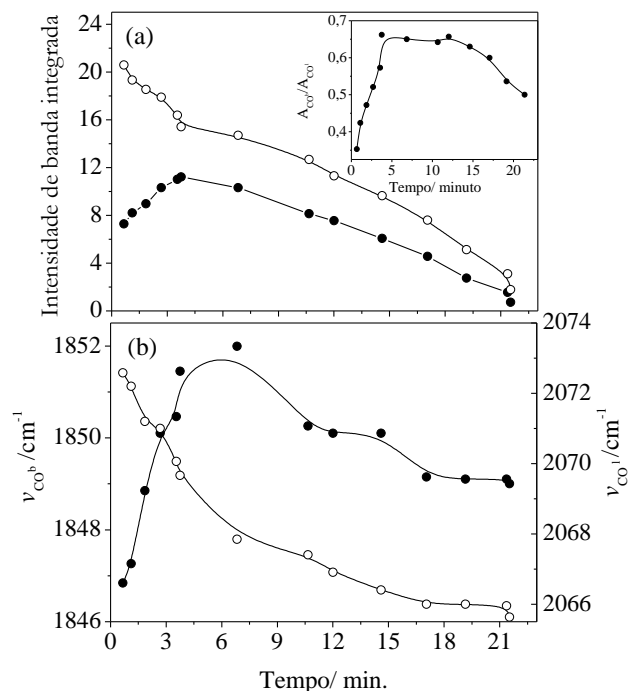


Figure 5.3.6: Dependências da (a) intensidade de banda integrada e (b) frequência do CO^{L} (O) e do CO^{P} (●), todas como função do tempo. Dados extraídos da Figura 5.3.4.

Se inter-relacionados dados na Figura 5.3.6(a,b), podemos distinguir que: em intervalo de tempo abaixo de 4-5 minutos, $dA_{\text{CO}^{\text{L}}}/dt < 0$ e $dA_{\text{CO}^{\text{P}}}/dt > 0$; enquanto que as curvas correspondentes às frequências são $dv_{\text{CO}^{\text{L}}}/dt < 0$ (negativo $\sim 0,89$) e $dv_{\text{CO}^{\text{P}}}/dt > 0$ (positivo $\sim 1,42$); para intervalo de tempo acima de 4-5 minutos, $dv_{\text{CO}^{\text{L}}}/dt \cong dv_{\text{CO}^{\text{P}}}/dt$ e valem da ordem de 0,14 (negativo); enquanto que nessa mesma faixa de tempo, as variações das intensidades das bandas integradas fornecem que $(dA_{\text{CO}^{\text{L}}}/dt) \propto (dA_{\text{CO}^{\text{P}}}/dt)$.

Outras informações ainda podem ser extraídas dos espectros da Figura 5.3.4. Na Figura 5.3.7 está apresentada a dependência da variação da frequência da meia largura de banda, em função do tempo, ou seja, $\Delta v_{1/2, \text{CO}^i}$ vs. t . Este tipo de comportamento é associado à compactação, acoplamento entre dipolos e formação de ilhas de moléculas de CO. Os efeitos mencionados ocorrem dentro e fora da região de hidrogênio [4]. $d(\Delta v_{1/2, \text{CO}^{\text{P}}})/dt$ e $d(\Delta v_{1/2, \text{CO}^{\text{L}}})/dt$ apresentam comportamento opostos.

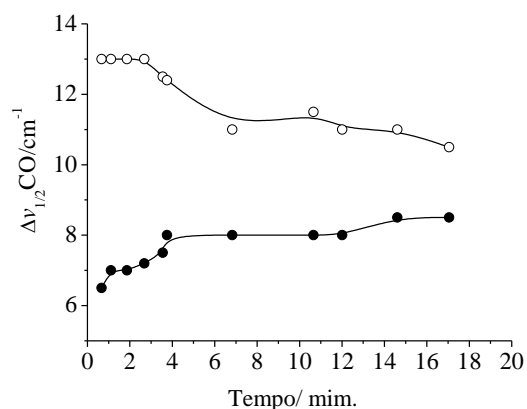


Figure 5.3.7. Variação da frequência da largura da meia banda, $\Delta\nu_{1/2, CO}^i$, em função do tempo, relativa ao CO^L (O) e ao CO^P (●). Dados extraídos da Figura 5.3.4.

Uma questão inicialmente intrigante se refere às bandas observadas nos espectros da Figura 5.3.4, especificamente quanto à ausência da banda atribuída ao CO^T . Para uma verificação detalhada desse assunto, mostram-se na Figura 5.3.8 dois espectros da mesma série apresentada na Figura 5.3.4, mas com uma extensão em número de onda. O espectro (a) é o primeiro espectro da série, com o correspondente espectro reprocessado (a') O espectro (b) é o anti-penúltimo da série, no tempo de aproximadamente 25 minutos. Assim como o espectro (a), o espectro (b') é o espectro (b) reprocessado.

O espectro (a) mostra uma banda bipolar com máximo em $\sim 2.058 \text{ cm}^{-1}$ e mínimo em $\sim 2.073 \text{ cm}^{-1}$ e mais dois ombros: um centralizado em ~ 1.747 e outro, em $\sim 1.797 \text{ cm}^{-1}$. Similarmente, o espectro (b) apresenta uma banda centralizada em $\sim 2.058 \text{ cm}^{-1}$, mas esta banda não é bipolar porque não existe mais CO na superfície. A razão física para a existência da banda bipolar está explicado no final do item 4. Ainda, no espectro (b) existem dois ombros centralizados em ~ 1.747 e $\sim 1.797 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. A diferença essencial entre os espectros reprocessados e não-reprocessados está precisamente quanto à natureza bipolar da banda em alta frequência e ausência dos ombros em baixas frequências. Deste modo, considerando-se que os ombros em baixas frequências não variam nem na posição (frequência) nem na magnitude com a variação da cobertura do CO, ou seja, no espectro (a'), $\theta_{\text{CO}} \cong \theta_{\text{CO}}^{\text{máx.}}$ (em $t \sim 0,2$ min.) e no espectro (b') $\theta'_{\text{CO}} \cong \theta_{\text{CO}}^{\text{mín.}}$ ($t \sim 30$ min.), é uma demonstração que esses ombros em baixas frequências não são devido ao CO^T e ainda mais, esses ombros não oferecem nenhuma contribuição para o aumento na intensidade da banda do CO^P . Por fim, a ausência desses ombros nos espectros (a') e (b') deve-se ao fato de, não havendo nenhuma modificação neles quando há

variação em θ_{CO} , no processo de subtração dos espectros (que resultam nos espectros (a') e (b')) eles são completamente eliminados. A larga banda que aparece centrada em $\sim 1.666 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída à deformação angular molécula da água [1(b)] na camada fina.

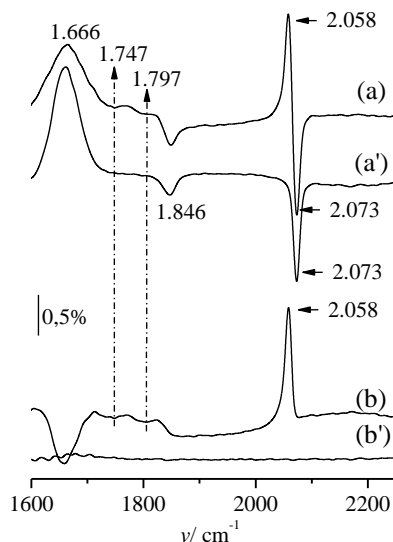


Figura 5.3.8: Espectros selecionados da seqüência apresentada na Figura 5.3.4, mas com uma extensão na janela de freqüências. O espectro (a) é o primeiro espectro da seqüência e (a') é o espectro (a) reprocessado. O espectro (b) é o penúltimo espectro da série, em $t \sim 30 \text{ min.}$; o espectro (b') é o espectro (b) reprocessado.

Transformação entre as superestruturas $p(2 \times 2)-3\text{CO} \rightarrow (\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23,4^\circ-13\text{CO}$

Neste tópico, pretende-se comparar resultados da literatura... Assim, o ponto de análise da transição $p(2 \times 2)-3\text{CO} \rightarrow (\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23,4^\circ-13\text{CO}$ é quanto ao desaparecimento da banda do CO^{T} e aparecimento das bandas dos CO^{P} e CO^{L} nos espectros da Figura 5.3.2.

O assunto deste tópico já foi discutido em [6-8], quando na solução havia CO dissolvido. Na ausência de CO em solução, a inter-conversão $\text{CO}^{\text{T}} \rightarrow \text{CO}^{\text{P}}$ pode ser observada como se mostra nas Figuras 5.3.2(a,c). Na referência [6], a transição entre as super-estruturas do CO toma lugar acima de 0,50 V *vs.* ERH. Isto pode indicar que a superfície utilizada no presente trabalho apresentava desordem. Da Figura 5.3.2(a,c) pode-se especular que o aumento da intensidade de banda do CO^{P} em $\sim 1.850 \text{ cm}^{-1}$ provém de uma redução da intensidade de banda do CO^{T} . Por outro lado, com CO em solução, Batista *et al.* [8] observaram uma bem definida banda em $\sim 1.780 \text{ cm}^{-1}$, que foi atribuída ao CO^{T} . Essa banda na referência [8] diminui com o aumento do potencial de 0,05 para $\sim 0,40 \text{ V vs. ERH}$, que é seguida do aparecimento de uma nova banda em $\sim 1.840 \text{ cm}^{-1}$. Este argumento pode ser usado como base para sustentar que a interconversão dos CO's

responsáveis pela pequena banda em $\sim 1.785 \text{ cm}^{-1}$ [em 0,25 V, Figura 5.3.2(c) espectro 1] se transformam em CO^{P} , cuja banda passa a ser observada em $\sim 0,52 \text{ V}$, para frequências em $\sim 1.847 \text{ cm}^{-1}$, Figura 5.3.2(c) espectro 2. Mas, a pequena intensidade de banda do CO^{T} no potencial 0,52 V não justifica o aumento da intensidade de banda do CO^{P} como aparece em 0,62 V.

Acoplamento entre dipolos e o aumento da intensidade de banda do CO ponte

Hipótese

Se na eletrocatalise da oxidação de uma monocamada de moléculas de monóxido de carbono, as fontes de CO para a formação do CO_2 são somente as formas de moléculas de CO que já se encontram adsorvidas e, se em uma monocamada de CO só existem CO^{L} e CO^{P} , o aumento na intensidade da banda do CO^{P} nas condições em que $\theta_{\text{CO}}^{\text{total}}$ diminui sugere a existência de mecanismos paralelos de reações em superfície de suprimento de CO^{P} , que asseguram o aumento da razão entre as intensidades das bandas integradas, $A_{\text{CO}^{\text{P}}}/A_{\text{CO}^{\text{L}}}$, cujas características espectroscópicas têm as seguintes formas quando $\theta_{\text{CO}}^{\text{total}}$ diminui: $A_{\text{CO}^{\text{L}}} \rightarrow A_{\text{CO}^{\text{P}}}$ e $\nu_{\text{CO}^{\text{L}}} \rightarrow \nu_{\text{CO}^{\text{P}}}$; e características químicas: $\text{CO}^{\text{L}} \rightarrow \text{CO}^{\text{P}}$.

Análise da hipótese

Antes de se propor aqui uma teoria para explicar o mecanismo da interconversão de moléculas de CO em superfície Pt(111) que é uma hipótese assumida neste trabalho, apresentar-se-á uma análise da intensidade de banda, levando-se em conta o acoplamento dipolo-dipolo, típico da camada compacta do CO na interface eletroquímica.

Tobin [9], Borguet e Dai [10] e Vidal *et al.* [11] basearam-se na teoria de Perssons-Ryberg [12] e formularam uma expressão analítica, pela qual se permite avaliar a intensidade de banda integrada (**A**) como uma função do acoplamento do campo da luz ao sistema adsorbato/substrato [**G**(Θ)], do grau de recobrimento (θ), do fator *dielectric screening* da espécie adsorvida [$\alpha_e \tilde{U}(\varphi)$] e da polarizabilidade vibracional (α_v). Assim, [9-11]^{viii}:

$$A \propto G(\Theta) \Omega^2 \theta_{\text{CO}} \alpha_v [1 + \alpha_e \tilde{U}(\varphi)]^2 \cos^2 \varphi \quad \text{eq. 5.1}$$

^{viii} A forma completa da eq. 5.1 proposta na referência [6] é: $A = 16 \pi^3 G(\Theta) \Omega^2 \theta_{\text{CO}} N_s \alpha_v [1 + \alpha_e \tilde{U}(\varphi)]^2$, em que N_s é o número de sítios por cm^{-2} no metal e $G(\Theta) = [(\sin^2 \Theta / \cos \Theta)] \beta_1$. Com isto, dimensionalmente **A** resulta em cm^{-1} .

em que $G(\Theta) = \frac{\sin^2\Theta}{\cos\Theta} \left| \frac{\sqrt{\epsilon} \cos\Theta}{\sqrt{\epsilon} \cos\Theta - 1} \right|^2$, $\alpha_v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)^2$, μ é o momento dipolar dinâmico e Q é uma coordenada generalizada que passa pelo centro de μ perpendicular à superfície; Ω (cm^{-1}) é a frequência de *singleton*, já definida no capítulo 3. Os termos α_v (\AA^3) e α_e (\AA^3) são as polarizabilidades vibracional e eletrônica; o termo \tilde{U} pode ser expresso na forma [13]:

$$\tilde{U}_{ij} = \sum_{i \neq j} \frac{(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j)}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{u}_i) \cdot (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{u}_j)}{r_{ij}^5} + (\text{termo imagem}) \quad \text{eq. 5.2}$$

onde \mathbf{r}_{ij} é um vetor conectando os sítios e \mathbf{u} é um vetor unitário ao longo da ligação molecular.

O deslocamento da frequência, devido ao acoplamento dipolo, pode ser estimado por [13]:

$$\left(\frac{\nu_D}{\Omega} \right)^2 = \frac{\alpha_v \tilde{U}(\varphi) \theta_{\text{CO}}}{1 + \alpha_e \tilde{U}(\varphi) \theta_{\text{CO}}} + 1 \quad \text{eq. 5.3}$$

O termo $\tilde{U}(\varphi)$ (\AA^{-3}) representa interação de natureza não-linear. O grau de recobrimento, assim como o ângulo de inclinação da molécula com relação à normal da superfície (φ) e o valor do plano imagem o afeta [13]. $G(\Theta)$ é uma função que depende fortemente do ângulo de incidência Θ do feixe da luz, mas também como se observa no formalismo acima, pouco depende da constante dielétrica da camada adsorvida (ϵ). Como Θ é constante e mudanças na constante dielétrica não provocariam mudanças apreciáveis em $G(\Theta)$ ou na quantidade A , a equação 5.1 poderia ser simplificada para:

$$A \propto \theta_{\text{CO}} \alpha_v f(\varphi) \quad \text{eq. 5.4}$$

onde a função $f(\varphi) = [1 + \alpha_e \tilde{U}(\varphi)]^2 \cos^2\varphi$.

Como se vê, a intensidade de banda integrada é proporcional à polarizabilidade vibracional. A polarizabilidade vibracional depende do campo elétrico (local) [13] e, referindo-se ao potencial do eletrodo, ela depende da carga do metal. O potencial do eletrodo induz variação da posição relativa do centro dos orbitais $2\pi^*$ com relação à energia do nível de Fermi, como foi discutido no capítulo 3. A intensidade de banda diminui se a polarizabilidade eletrônica do meio diminuir.

Assim, podem-se estimar possíveis tendências na intensidade de banda integrada, as quais provocadas por transferência de intensidade, em virtude do acoplamento dipolo-dipolo. Para interface não externamente polarizada com $0 < \theta_{\text{CO}} < 0,25$, Kizhakevariam *et al.* [14] observaram que a dasagem de diferentes solventes, como metanol, acetonitrila, acetona, amônia, etc. provocou a atenuação da banda do CO^{L} em detrimento do aparecimento da banda do CO^{P} . Os

autores atribuíram tal efeito à prováveis mudanças em $\alpha_e \tilde{U}(\varphi)$ e os autores ainda sugeriram que o solvente poderia ainda oferecer maior estabilidade para o CO^p .

Para uma camada de CO, similar às condições de UHV, as polarizabilidades vibracionais para os CO's adsorvidos nos modelos linear e ponte são estimadas da ordem de 0,22 e 0,18 \AA^3 , respectivamente [15]. Dado que $\alpha_e \cong 0,3 \text{\AA}^3$ e $\tilde{U}(\varphi) \cong 3 \text{\AA}^{-3}$ e, por conseguinte $\alpha_e \tilde{U}(\varphi) \cong 1$, típicos para uma camada de CO randomicamente distribuídos na superfície Pt(111) com $\theta_{\text{CO}} \cong 0,5$ [15], Kizhakevariam *et al.* [14] puderam justificar a maior (dobro) da intensidade de banda do CO^l com relação ao CO^p , mesmo considerada a razão de ocupação entre CO^p e o CO^l ser de 1:1, como foi sugerido em [16]. Por outro lado, Vidal *et al.* simulando para interface eletrificada [11], mostraram que a intensidade de banda variava apenas ~20% com o potencial, para as condições em que foram assumidas variações de α_e de 3,2 para 2,5 \AA^3 ; α_v de 0,3 para 3,2 \AA^3 ; $\tilde{U}(\varphi) = 0,4 \text{\AA}^{-3}$; ângulo de inclinação da molécula de entre 0 e 25 graus e distância do plano imagem de 0,8 \AA .

De posse destas informações, variações nas intensidades de banda podem ser prevista a partir a partir do que se denomina relaxação superficial [17,18]. Assim, com a diminuição de θ_{CO} , que deve ocorrer com um concomitante ligeiro aumento da separação entre moléculas de CO na superfície, a intensidade de banda do CO ponte para o CO linear é reduzida. Isto é consequência da menor interação de acoplamento dipolo-dipolo CO^p/CO^l , ou seja, diminuições nas distâncias médias entrem os vizinhos $\text{CO}^p\text{-CO}^l$. Isto implica que o processo de transferência de energia é um processo fisicamente reversível. Fisicamente a razão para a perda de interação é que $\tilde{U} \propto r^{-3}$ [13]. Sendo assim, havendo variação em θ_{CO} , também ocorrem mudanças em \tilde{U} , pois $\tilde{U} \propto r^{-3} \times \cos^2 \varphi$. E, a variação do ângulo de inclinação implica que moléculas adsorvidas inclinadas – que podem não apresentar atividade ao infravermelho – possam assumir posições em superfície que as tornem ativas ao campo do infravermelho. Isto nos permite levantar outra hipótese complementar ao que possivelmente se passa com a banda do CO ponte. A hipótese é que o consumo do CO implicaria uma diminuição da intensidade da banda, porque há uma diminuição da população de espécies CO's ativas ao infravermelho, as quais são removidas pela reação de oxidação seletiva, que é baseada no fato que os espectros mostram que na pré-oxidação há consumo de CO linear somente [Figuras 5.3.2(a) e 5.3.3(a)]. Isto porque nas quinas (110) e (100) há CO linear adsorvido, como foi verificado por Iwasita *et al.* [19] e por Vidal *et al.* [20], respectivamente. No entanto, como já foi discutido no item 5.2 para CO em baixo recobrimento, e será discutido ainda no item 5.4.4, não há liberação de sítios preferenciais, como sítios (110) e (100) em detrimento de sítios plataformas (111). Dessa maneira, considerando-se que não

havendo muita diferença nas energias de adsorção entre as formas de CO^{L} e CO^{P} ($\sim 0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ menor que a primeira) [15], poder-se-ia considerar que os processos eletroquímicos na pré-oxidação envolveriam tanto a eletrooxidação de CO^{L} quanto a de CO^{P} . Isto torna esse problema ainda mais intrigante!

De uma forma mais geral, mudanças nas posições das moléculas com relação à normal da superfície, podem afetar a intensidade de banda integrada porque a inclinação das moléculas resulta em uma diminuição do vetor momento dipolar, que passa a não ser mais perpendicular à superfície. Informações que confirmam a existência de moléculas de CO adsorvidas inclinadas para altos valores de θ_{CO} , têm sido acessadas em sistemas em condições de UHV [21]; método teórico [22] e interface eletroquímica [23] e foi mostrado através desses estudos que os ângulos de inclinações estão entre 17-25 graus para CO linear e ponte. Vidal *et al.* [11] observaram que variações em ϕ da ordem de 0 a 25 graus quase não provocaram mudanças em $\tilde{U}(\phi)$ ou em $f(\phi)$. Mas eles verificaram que ângulos de inclinações acima de 60 graus causam grandes mudanças em $\tilde{U}(\phi)$ ou $f(\phi)$. Assim, desde já fica descartada esta variável, uma vez que os ângulos de inclinações para os CO inclinados na superestrutura $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23,4^\circ\text{-13CO}$ estão abaixo de valores que afetariam intensivamente $f(\phi)$ [21-23]. Outra maneira de análise deste problema é importante na análise de mecanismo de mobilidade em superfície é que pelo fato de a molécula do CO estar inclinada, isto implica que a mesma sente o contrabalanço de diferentes forças externas (entre vizinhos e substrato) que a impede de migrar livremente para outro sítio próximo. Os modos de translação frustrados, pelo fato de a molécula de CO apresentar alta energia de adsorção em Pt, tornam-se menos importante ainda para o CO^{P} [15].

Para Chang *et al.* [24], a proporção das intensidades das bandas dos CO's ponte aumenta quando $\theta_{\text{CO}}^{\text{total}}$ diminui. Uma explicação apresentada nessa referência é que a ocupação do CO ponte aumenta quando há diminuição do grau de recobrimento; todavia não foi analisada a possibilidade que CO linear se interconverta em CO ponte. Mas, Kizhakevariam *at al.* [25] sugeriram que o aumento da intensidade da banda do CO^{P} ocorre em detrimento da diminuição da intensidade da banda do CO^{L} , em razão que pode haver a criação de domínio CO/ H_2O intermisturado, com o oxigênio direcionado para a superfície do metal, cujo efeito de estabilização depende da magnitude do momento dipolar $^{+\delta}\text{C}-\text{O}^{-\delta}$. Deste modo, o grau de retrodoação metal-CO e a magnitude do momento dipolar induzido são maiores para o CO^{P} do que para o CO^{L} [25].

Dada a limitação para explicar o aumento da intensidade de banda do CO ponte propõe-se aqui que além do efeito de acoplamento dipolo-dipolo predito, deve haver outro efeito concorrente que auxilia no aumento da intensidade de banda integrada do CO ponte, na condição de relaxação da adicamada compacta, isto é, durante a pré-eletrooxidação. Neste sentido, de acordo com a super-estrutura $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R_{23,4^\circ} - 13\text{CO}$, originalmente proposta por Weaver *et al.* [2(a)] e depois comprovada por Lucas *et al.* [17] e Tolmachev *et al.* [23] pela técnica de Surface X-ray Scattering (SXS) aplicada à superfície de Pt(111) em sistema eletroquímico, foi atestado que essa estrutura é composta de moléculas CO's adsorvidas nos modelos linear, quase-linear ($\text{CO}^{\text{q-l}}$) e quase-ponte ($\text{CO}^{\text{q-p}}$) (como está na Figura 5.3.5), proponho a seguinte reação de inter-conversão de CO adsorvido:



em que x e y são os números de moléculas de CO's quase-linear e quase-ponte, respectivamente. De certo que não há pretensões de avaliar a eficiência dessa reação, isto é, quanto das moléculas de CO ponte geradas são efetivamente formadas e ativas ao infravermelho. A análise desta reação consta no próximo item.

Proposta de um mecanismo para a mudança do CO em sítios (111) sob eletrooxidação

Como já foi discutida no capítulo 3, a preferência da simetria do CO adsorvido é influenciada pelo potencial do eletrodo [26] ou carga do metal. Entre as conclusões naquele item está a que potenciais mais positivos favorecem a adsorção de CO de baixa coordenação. De acordo com o modelo de Blyholder [27], a molécula do CO liga-se à superfície do metal pela hibridização dos orbitais d do metal com os orbitais de fronteira 5σ ligantes (HOMO) na doação $\text{Pt}_d \leftarrow \text{CO}_{5\sigma}$ e $2\pi^*$ anti-ligantes (LUMO) na retrodoação $\text{Pt}_d \rightarrow \text{CO}_{2\pi^*}$, que na análise de Blyholder foram considerados os mais importantes para a estabilidade da molécula de CO adsorvida. Desta maneira, podemos extrair que o parâmetro essencial que governa a preferência das formas de adsorção está associado com a capacidade que a superfície do metal com CO tem de intercambiar doação-retrodoação. Assim, a primeira hipótese a ser destacada para propormos o mecanismo é que, para um potencial fixo aplicado, a eletrooxidação do CO, que necessariamente ocorre com diminuição do grau de recobrimento total, $\theta_{\text{CO}}^{\text{total}}$, proporciona um aumento na capacidade que a superfície do metal tem para suprir a retrodoação para as moléculas de CO remanescentes adsorvidas, porque há com isto uma queda do número de molécula competidoras por retrodoação.

No segundo passo consideraremos os orbitais do metal que se projetam para fora da superfície, os perpendiculares à superfície, como os d_z^2 , d_{xz} , d_{yz} . Segundos os resultados calculados por Mason *et al.* [28], na geometria de adsorção do CO linear, o orbital d_z^2 é o único orbital d do metal que apresenta *overlap* não-zero com $CO_{5\sigma}$. Por outro lado, d_{xz} , d_{yz} são os orbitais atômicos que têm *overlap* não-zero entre $2\pi^*$, especificamente, *overlap* entre $d_{xz}-\pi_x^*$ e $d_{yz}-\pi_y^*$. Mas, para a geometria de adsorção CO ponte, a integral *overlap* entre $5\sigma-d_z^2$ é fraca, mas o CO ponte é dominado pela integral *overlap* entre $d_{xz}-\pi_x^*$ e $d_{yz}-\pi_y^*$.

Na análise da interação do CO com substrato acrescentaremos as possíveis interações das formas de CO adsorvidos inclinados, em uma possível situação em que há tal aumento na capacidade da superfície em suprir retrodoação, na situação em que θ_{CO}^{total} diminua, que é a base da primeira hipótese. Assim, suponhamos que a molécula do CO adsorvido linear inclinado tem a integral *overlap* $5\sigma-d_z^2$ enfraquecida, mas a superposição entre as interações d_{xz} (e d_{yz}) com π_x^* (e π_y^*) na molécula linear inclinada é maior do que na molécula na posição perpendicular. Assim, a redução em θ_{CO}^{total} proporcionaria um aumento do preenchimento $Pt_d \rightarrow CO_{2\pi^*}$ ($d_{xz}-\pi_x$ e $d_{yz}-\pi_y^*$), permitindo mais acesso dos orbitais d do metal ao LUMO do CO, que provavelmente tornaria mais “instável” o CO linear ou o CO ponte em posição inclinada. E, quando reforçada pela repulsão $CO_{ads.}-CO_{ads.}$ (inclinado) e $CO_{ads.}-CO_{ads.}$, provavelmente ocorre a mudança de posição das formas inclinadas para a posição ponte pura, dadas as condições de maior estabilidade na forma ponte. Isto porque provavelmente as interações $d_{xz}-\pi_x$ e $d_{yz}-\pi_y^*$ tornam-se as mais importantes com o aumento da retrodoação nas moléculas inclinadas! Na Figura 5.3.9 está mostrado um esquema geral dos orbitais do complexo metal-CO, destacando-se os orbitais de fronteira, para dois modelos de adsorção do CO, isto é, CO ponte e CO linear. Também está mostrado um esquema isolado para os orbitais $d_{yz}-\pi_y^*$.

Por outro lado, o fenômeno $Pt_d \rightarrow CO_{2\pi^*}$, dá origem à diminuição das frequências dos CO's; enquanto que para o CO ponte, o aumento da frequência pode ser explicado pelo aumento da interação lateral CO^P-CO^P , porque a quantidade deste em superfície aumenta. Assim, na superestrutura $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23,4^\circ-13CO$ há uma reorganização que quebra ou dissipa esta estrutura e permite os deslocamentos $CO^{q-L} \rightleftharpoons [CO^a]^\# \rightarrow CO^P \wedge CO^{q-P} \rightleftharpoons [CO^b]^\# \rightarrow CO^P$ quando o θ_{CO}^{total} diminui. Esse deslocamento é facilitado por repulsão lateral na camada compacta e aumento da *back bond donation*. a e b são representações gerais de formas de coordenação do CO no estado transitório, o qual não temos condições de caracterizá-lo.

O aumento da *back bond donation* pode, adicionalmente, também ser esperado em razão do plano de adsorção das moléculas da água ser favorecido pelos pares de elétrons do oxigênio, em potenciais mais positivos do que o potencial de carga total zero [1]. E, para Pt(111) em HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, como está na Figura 3.7(a), o potencial de carga total zero é da ordem de $0,35 \text{ V vs. ERH}$, embora não se possa discutir o potencial de carga total zero para a interface $\text{CO/Pt(111)} | \text{HClO}_4 0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

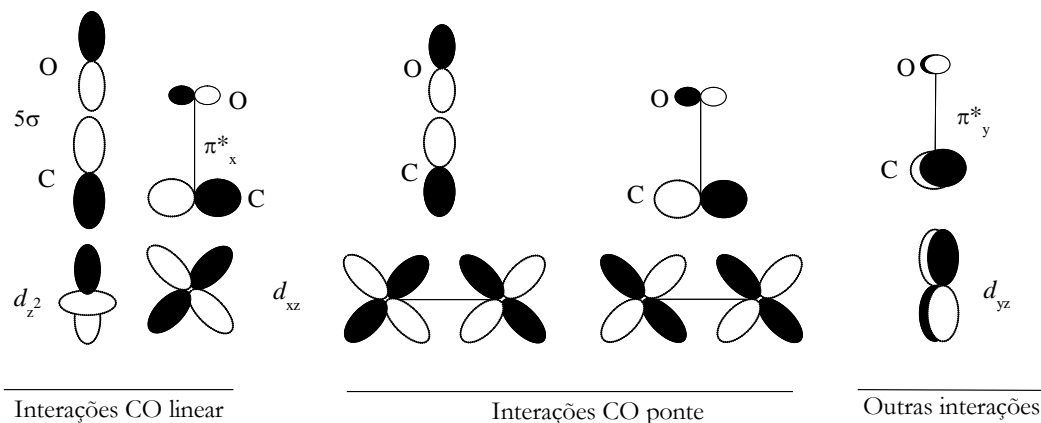


Figura 5.3.9: Modelos esquemáticos na forma de ‘bolas’ para a representação de possíveis interações entre orbitais do complexo metal-CO, com destaque para os orbitais de fronteira, para o CO^{L} e o CO^{P} .

Uma consequência dessa teoria é que ela sugere que não há apenas uma relaxação (sem dissipação das ilhas de CO) na pré-oxidação, mas há mudanças nas posições e composições dos tipos de moléculas de CO's adsorvidas. Estas mudanças não devem alterar a cinética da reação uma vez que estas transformações não devem afetar a distribuição do contato entre reagentes. Isto é razoável tendo em vista que todo o comportamento aqui observado para a eletrooxidação do CO é indicativo que esta reação sempre ocorre pelas bordas das ilhas de CO. Assim, para uma reação genérica em superfície $\text{C}_i + * \rightleftharpoons \text{C}_i^{\#} \rightarrow * + \text{C}'_i$, as mudanças de posições das moléculas de um sítio para outro implicariam que $\text{C}_i \neq \text{C}'_i$ e isto seriam sempre fenômenos limitados a curtas distâncias, ou que não se trata de mobilidade multi-sítios em superfície.

As bases fundamentais do modelo aqui desenvolvido não estão em desacordo com o modelo apresentado na literatura, especificamente quanto aos modelos Mehandru-Anderson [26] e Koper-van Santen [29], para os quais a estabilidade das formas de adsorção da molécula de CO é influenciada pelo potencial aplicado ao eletrodo e que potenciais positivos favorecem sempre a adsorção de CO de mais baixa coordenação. No entanto, a análise da anormalidade nos espectros de FTIR *in situ* e as conclusões aqui apresentadas estão em dissonância com as conclusões de

Kitamura *et al.* [30], que, na análise de A_{CO}^i vs. E na região da pré-oxidação, sugeriram que o aumento na intensidade da banda integrada do CO^{P} foi integralmente atribuída à interconversão $\text{CO}^{\text{T}} \rightarrow \text{CO}^{\text{P}}$. Entretanto, para Pt(100)/CO em solução de ácido sulfúrico, Kitamura *et al.* [31] observaram a reversível inter-conversão entre o CO ponte e linear induzida pelo potencial aplicado ao eletrodo. Mais recentemente López-Cudero *et al.* [32] deixaram de lado isto em uma possível análise da dependência A_{CO}^i vs. E . Por outro lado, as reações aqui propostas são distintas da que tem sido corretamente sugerida para CO/Pt(100) em eletroquímica [20]. Nesse caso, na região da pré-oxidação de monocamada CO/Pt(100), a análise da inter-conversão entre sítios tem mostrado que a reação geral que ocorre é a do tipo $\text{CO}^{\text{P}} \rightarrow \text{CO}^{\text{L}}$ [20].

Ikezawa *et al.* [33] tentaram explicar a dependência $\Delta R/R$ vs. θ_{CO} nas condições de UHV. Eles observaram que $\Delta R/R$ para Pt(poli.)/CO crescia linearmente com o aumento de θ_{CO} , mas a intensidade de banda diminuía quando θ_{CO} crescia acima de 0,55. Sugeriram isto poderia ser explicado baseando-se na possibilidade que para altos valores de θ_{CO} as moléculas de CO poderiam passar a interagir paralelamente com a superfície onde estas estavam adsorvidas. O fundamento teórico é baseado na regra de selação em superfície, mas Anderson e Award [34] mostraram que as moléculas de CO se ligam na superfície de metais de transição através do átomo de carbono.

Os conceitos básicos envolvidos no modelo aqui proposto para a inter-conversão entre moléculas de CO em superfície estão em acordo com o fato experimentalmente verificado que D_i^0 em eletroquímica é muito baixo [35] e com o fato de que o CO^{P} apresenta uma corrugação de potencial mais abaixo do que o CO^{L} [15]. Isto implica que o aumento da ativação de modos vibracionais de translações frustrados de $\text{CO}^{\text{q-P}}$ e $\text{CO}^{\text{q-L}}$ podem, neste caso de temperatura baixa (~ 298 K), ser aumentados ou governados pelo aumento da *back bond donation*. Neste caso, CO_{ads} apresenta baixa mobilidade (inter-sítio) em superfície e o precursor fonte de oxigênio externo da água atinge as moléculas de CO quase imóveis, para formar o complexo ativado. Portanto, o mecanismo da reação não pressupõe a difusão do CO e sim o crescimento 2D de ilhas de precursores fonte de oxigênio, que por estar em quase-equilíbrio, rapidamente atinge as moléculas de CO para formar complexos ativados.

Efeitos decorrentes da formação de ilhas

Chang *et al.* [24] observaram que, quando o controle do grau de recobrimento é feito por *stripping* parcial da camada do CO, a dependência da frequência com o grau de recobrimento,

especificamente para $\nu_{\text{CO}}^{\text{L}}$, variavam apenas cerca de 10 cm^{-1} (isto é, de 2.050 a 2.060 cm^{-1}) quando θ_{CO} variava entre $0,1$ e $0,6$. Mas, se o controle do grau de recobrimento fosse feito mediante a supressão da dosagem do CO em fase de adsorção, observaram que as variações em $\nu_{\text{CO}}^{\text{L}}$ eram mais amplas, compreendidas de 20 a 40 cm^{-1} [24]. A essência da interpretação desse resultado é que a adsorção do CO em condições eletroquímicas se dá com a formação de ilhas e que a variação do recobrimento total por progressiva oxidação não implica em mudanças nas características microscópicas da camada do CO. Isto ocorre porque a oxidação se dá pelas bordas dessas ilhas, seguindo o modelo de N&C. A formação de ilha também tem sido sugerida para CO na interface eletroquímica em outros materiais como filme fino de platina [36] e nanopartículas de platina-rutênio suportadas em carbono [37]. Por fim, por simulação computacional, Severson e Weaver [38] estudaram as intensificações de acoplamento dipolo-dipolo em função do tamanho médio das ilhas de CO's para a estrutura $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23,4^\circ\text{-13CO}$. Foi concluído que ilhas com mais de 50 moléculas de CO tornam-se insensíveis ao acoplamento, isto é, a intensificação do acoplamento, em uma escala de 0 a 1 , variava de 0 para aproximadamente 80% quando o número médio de moléculas também variava de 0 a ~ 50 , por ilhas. Acima de 50 moléculas de CO por ilha, o sistema passava a se comportar insensível ao acoplamento.

Além da análise da Figura 5.3.7, sugerimos que a formação de ilhas compactas de CO pode ser também sugerida a partir de uma comparação entre os espectros tomados em $0,60 \text{ V}$ para as experiências potenciodinâmicas (Figura 5.3.2) e potenciostáticas (Figura 5.3.4). Assim, nessas experiências, em $0,60 \text{ V}$ os $\theta_{\text{CO}}^{\text{total}}$ são diferentes, porque na experiência potenciodinâmica a camada de CO sofre eletrooxidação a partir de $\sim 0,32 \text{ V}$, de forma que, a partir de $0,32 \text{ V}$ até que se atinja $0,60 \text{ V}$, há a demora de cerca de 2 minutos. Isto implica que nessa experiência, quando se atinge o potencial $0,60 \text{ V}$, uma significativa (não estimada) fração do $\theta_{\text{CO}}^{\text{total}}$ já tenha sido eletrooxidada. Tratando-se dos valores de freqüências observadas em $0,60 \text{ V}$, para a experiência potenciodinâmica, os pares de freqüências dos CO's são: $\nu_{\text{CO}}^{\text{L}} \cong 2.071 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{\text{CO}}^{\text{P}} \cong 1.851 \text{ cm}^{-1}$. Já para o primeiro espectro tomado na experiência potenciostática, os correspondentes pares de freqüências dos CO's são: $\nu_{\text{CO}}^{\text{L}} \cong 2.073 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{\text{CO}}^{\text{P}} \cong 1.846 \text{ cm}^{-1}$. Como se nota, na experiência potenciodinâmica, mesmo que $\theta_{\text{CO}}^{\text{total}}$ sejam menor, $\nu_{\text{CO}}^{\text{P}}$ é mais alta do que a freqüência do primeiro espectro coletado na experiência potenciostática. No entanto, as freqüências passam a ser similares no potencial $0,62 \text{ V}$ para a experiência potenciodinâmica e após 4 minutos, para a experiência potenciostática, que é quando as A_{CO}^{P} são máximas! Isto implica que a posição da freqüência é predominantemente governada por E/V e pelo grau de recobrimento local, $\theta_{\text{CO}}^{\text{local}}$, e

não por $\theta_{\text{CO}}^{\text{total}}$. Este comportamento pode ser derivado de conseqüências do fato de possivelmente haver a formação de ilhas compactas do CO e ainda posso sugerir com isto que essas ilhas não são diluídas (ou dissipadas) nos potenciais de oxidação do CO. Com isto, acredito que a essência deste comportamento está relacionada com o fato de a eletrooxidação do CO ocorrer pelas periferias das ilhas e não ocorrer a partir de uma expansão do interior para o exterior da ilha. Outra derivação que a eletrooxidação do CO ocorre pelas periferias das ilhas de CO será tomada a partir da análise de dados de pulsos potencioestáticos, já no final deste trabalho.

A idéia de formação de ilhas de CO é o que se sugere de uma boa interpretação dos dados espectroscópicos de FTIR *in situ*, como tendência da freqüência, aspecto da banda, etc. Mas, tem havido uma certa preferência pelo mecanismo L-H com as condições de MFA, como se confere nas referências [39-43]. Ertl recentemente [44], como breve nota, sugeriu que $j \propto \theta_{\text{CO}} \times \theta_{\text{OH}}$ não reflete o que se passa nos sistemas reais, já que é ignorada a distribuição superficial dos reagentes.

Dependência da freqüência com o potencial: análise de resultados da literatura

Na Figura 5.3.3(b) dv_{CO}^i vs. dE apresenta uma dependência linear entre $0,07 \text{ V} < E < 0,37 \text{ V}$, o que implica que essa tendência poderia ser descrita pelo efeito *Stark*. No entanto, a linearidade implica que teríamos um termo $(\partial v_{\text{CO}}^i / \partial E)_{\theta_{\text{CO}}^i}$. Mas, este ponto de vista não pode explicar o que se passa quanto à freqüência do CO ponte.

Baseado nos dados experimentais de Weaver *et al.* [45], Ertl *et al.* [46] propuseram que a freqüência do CO, $\nu_{\text{Pt-CO}}$, pode estar em função do potencial aplicado da seguinte forma:

$$\frac{dv_{\text{CO}}^i}{dE} = \left(\frac{\partial v_{\text{CO}}^i}{\partial E} \right)_{\theta_{\text{CO}}^i} + \left(\frac{\partial v_{\text{CO}}^i}{\partial \theta_{\text{CO}}^i} \right)_E \left(\frac{d\theta_{\text{CO}}^i}{dE} \right) \quad \text{eq. 5.6}$$

em que $(\partial v_{\text{CO}}^i / \partial E)_{\theta_{\text{CO}}^i}$ é a contribuição a dv/dE devido à *back bond donation*. Como foi apresentado no capítulo 3, Tong [47] demonstrou que para θ_{CO} invariável, dv/dE pode ser descrito integralmente como fenômeno de natureza puramente eletrônico, $\text{Pt}_d \rightarrow \text{CO}_{2\pi^*}$. Neste caso, a contribuição a dv_{CO}^i/dE devido à *back bond donation* é de sinal positivo com o aumento de E , uma vez que a *back bond donation* diminui e isso faz com que a ν_{CO}^i aumente, devido à redução do caráter anti-ligante impingido por esse processo; o termo $(\partial v_{\text{CO}}^i / \partial \theta_{\text{CO}}^i)_E$ é a contribuição devido ao acoplamento dipolo-dipolo, que é positivo com o aumento de θ_{CO}^i [12]; $d\theta_{\text{CO}}^i/dE$ é relativo ao recobrimento (local) por CO.

Desde que o CO forme ilhas, como conseqüências se pode esperar que $(\partial v_{\text{CO}}^i / \partial \theta_{\text{CO}}^i)_E$ e $d\theta_{\text{CO}}^i/dE$ sejam altos e que não variem, além da relaxação da super-estrutura do CO_{ads} . Neste

caso, a linearidade para dv_{CO}^i/dE deve-se em maior peso a $(\partial v_{\text{CO}}^i/\partial E)_{\theta_{\text{CO}}^i}$, isto é, deve-se à *back bond donation*, que fundamentalmente depende do potencial (carga) ou da competição de moléculas de CO por carga na superfície, que seria uma “função” do grau de recobrimento. Com isto, no decorrer da eletrooxidação de uma monocamada de CO, dv_{CO}^i/dE passa a ter grande peso por θ_{CO} .

O comportamento dv_{CO}^L/dE , pode, na Figura 5.3.3(b) ser expresso da seguinte maneira: na região de potenciais entre $0,07 \text{ V} < E < 0,37 \text{ V}$, dv_{CO}^L/dE é dominado por $(\partial v_{\text{CO}}^L/\partial E)_{\theta_{\text{CO}}^L}$. A partir de $0,37 \text{ V}$, se há aumento nas distâncias médias entre moléculas do CO por conta da redução do recobrimento deste, é de se esperar que isto afete impingindo valor negativo provindo das componentes $(\partial v_{\text{CO}}^L/\partial \theta_{\text{CO}}^L)_E$ e $d\theta_{\text{CO}}^L/dE$, de maneira que o declive dv_{CO}^L/dE se torne negativo. A potências acima de $0,65 \text{ V}$, a inversão do sinal de dv_{CO}^L/dE não pode ser pensando em termos da proposição de Stamenkovic *et al.* [4], de que há compactação da adcamada do CO remanescente por conta da adsorção do ânion, uma vez que o perclorato não sofre adsorção [5]. Assim, o aumento para os pesos implicados $(\partial v/\partial \theta_{\text{CO}}^L)_E$ e $d\theta_{\text{CO}}^L/dE$ para potenciais acima de $0,65 \text{ V}$ só poderia vir da influência da adsorção da água.

Essa explicação é semelhante à explicação originalmente proposta por Ertl *et al.* [46], para o comportamento dv_{CO}^L/dE , mas nessa ocasião não foi observada a presença de CO^{P} nos espectros de FTIR *in situ*, em Pt(0001)/Ru. Ademais, vale destacar que o domínio $(\partial v_{\text{CO}}^i/\partial E)_{\theta_{\text{CO}}^i}$ não é integralmente correto, uma vez que a transição entre as super-estruturas $p(2 \times 2)\text{-}3\text{CO} \rightarrow (\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23,4^\circ\text{-}13\text{CO}$ envolve mudança nas simetrias de adsorção do CO.

Uma análise similar para o que se passa em v_{CO}^{P} *vs.* E é limitada. Com isto, mesmo que se inclua os efeitos de transição $(2 \times 2)\text{-}3\text{CO} \rightarrow (\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ e interconversão $\text{CO}^{\text{qP}} \wedge \text{CO}^{\text{qL}} \rightarrow \text{CO}^{\text{P}}$, ainda assim não clarea a questão. Outro ponto em aberto está na Figura 5.3.6(b). Assim, para $t \cong 0$ min., chamamos $v_{\text{CO}}^{\text{P}} \equiv v_{\text{CO}}^{\text{P}}$ onde $\theta_{\text{CO}}^{\text{P}} \cong \theta_{\text{CO}}^{\text{P}, \text{máx.}}$; para $t \cong 25$ min., chamamos $v_{\text{CO}}^{\text{P}} \equiv v'_{\text{CO}}^{\text{P}}$, onde $\theta_{\text{CO}}^{\text{P}} \cong \theta_{\text{CO}}^{\text{P}, \text{mín.}}$. Porque razão é que $v_{\text{CO}}^{\text{P}} < v'_{\text{CO}}^{\text{P}}$? Poderia isso ter relação com a frequência de *singleton* do CO^{P} em ilhas de CO mais e menos compacta ou com maior e menor tamanho médio?

Considerações finais

O efeito de acoplamento dipolo-dipolo não é capaz de explicar o intenso aumento da intensidade de banda do CO ponte quando há progressiva redução do recobrimento do CO em superfície. Diante disto, sugerimos que deve haver inter-conversão de formas de CO adsorvidas inclinadas quase-ponte e quase linear para a forma ponte, o que implica no aumento da

quantidade desta espécie em superfície, mesmo que a haja redução na quantidade total do CO em superfície. Isto é possível desde que haja aumento da capacidade da superfície de suprir carga no mecanismo de retrodoação $\text{Pt}_d \rightarrow \text{CO}_{2\pi^*}$ quando $\theta_{\text{CO,total}}$ diminua.

5.4. Sobre as condições experimentais de produção da pré-oxidação do CO

Eletrooxidação de monocamada de CO em diferentes velocidades de varreduras

Superfície Pt(111)

A Figura 5.4.1 exibe os voltamogramas cíclicos, em diferentes velocidades de varreduras, correspondentes à eletrooxidação do CO sobre Pt(111). Junto de cada voltamograma *stripping* de CO, que é o primeiro ciclo (C_1), está um voltamograma da Pt(111) já sem CO adsorvido, que é o segundo ciclo (C_2).

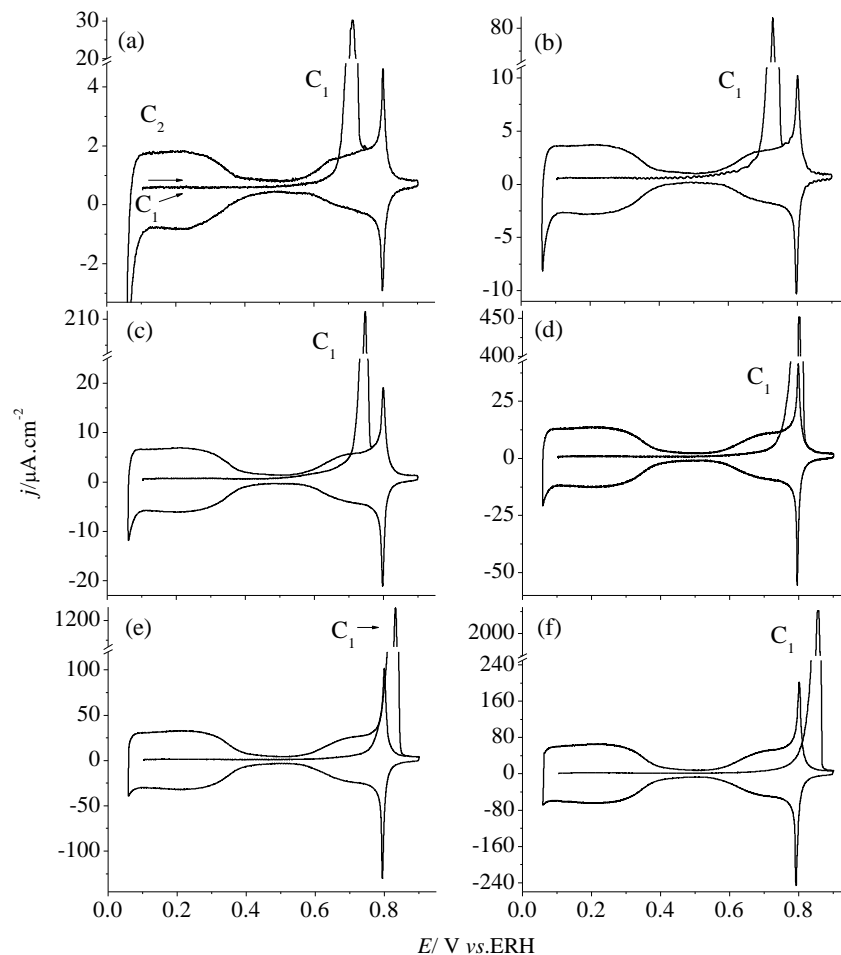


Figura 5.4.1: Ciclos voltamétricos relativos à eletrooxidação de monocamada de CO sobre a Pt(111) em HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ formada em $0,10 \text{ V}$, registrados em diferentes velocidades (V s^{-1}) de varreduras: (a) – $0,002$; (b) – $0,005$; (c) – $0,01$; (d) – $0,02$; (e) – $0,05$; (f) – $0,10$. 18 minutos de desaeração da solução de trabalho e $T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Sob condições em que: o potencial de adsorção é em $0,10 \text{ V}$; o CO para adsorção borbulhado direto na solução e esta depois desaerada durante ~ 18 minutos, a média da densidade líquida de carga do *stripping* do CO foi sempre estimada em $327 \pm 4 \mu\text{C cm}^{-2}$. Assim, definindo

grau de recobrimento (θ_{CO}) como o número de moléculas de CO_{ads} dividido pelo número de átomos de platina na superfície do substrato, tem-se:

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{\sigma_{\text{CO}}^{\text{liq.}}}{2 \times e_0 d_{\text{at.}}} \quad \text{eq. 5.8}$$

em que $\sigma_{\text{CO}}^{\text{liq.}} = \sigma_{\text{COstri}} - \Delta\sigma_{\text{dl}}$ é a densidade líquida de carga da oxidação de uma monocamada de CO, descontada a carga da dupla camada ($\Delta\sigma_{\text{dl}}$). O termo $1 \times e_0 d_{\text{at.}}$ é a densidade de carga teórica associada à transferência de 1 elétron por cada átomo de platina na terraças (111). Por conseguinte, $2 \times e_0 d_{\text{at.}}$ é a densidade de carga teórica relativa à eletrooxidação de uma monocamada de CO, com transferência de dois elétrons para cada molécula de CO oxidada. Assim, a definição para do termo teórico em θ_{CO} supõe que cada molécula de CO ocupa apenas 1 átomo na superfície. Desse modo, para a superfície Pt(111), para a qual $d_{\text{at.}} \cong 1,5 \times 10^{15} \text{ at./cm}^2$ ($2 \times e_0 d_{\text{at.}} \cong 2 \times 241 \mu\text{C cm}^{-2}$), tem-se que $\theta_{\text{CO}} = 0,68 \pm 0,01$, que está de acordo com valores já reportados na literatura [1]. Esses ~32% do grau de recobrimento abaixo do valor teórico se deve ao fato da existência de variadas simetrias de adsorção do CO, como já fora discutido no item 5.3; este baixo valor deve-se ainda, provavelmente, à formação de ilhas do CO_{ads} . Nesse caso, esses 32% não são sítios livres, em razão da competição por sítios entre moléculas de CO, hidrogênio e molécula de água. A posição do pico de oxidação se desloca a uma taxa, $d\log v/dE_p$, de 88 mV/dec com o aumento da velocidade de varredura, como está na Figura 5.4.2.

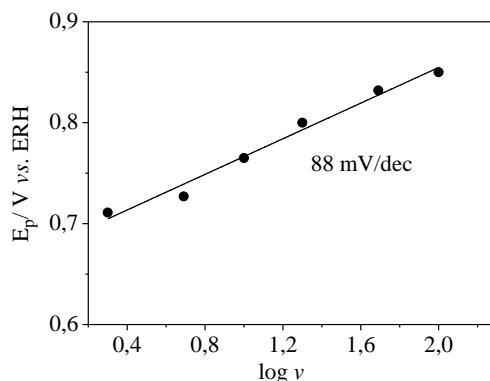


Figura 5.4.2: Dependência do potencial de pico com o logaritmo da velocidade de varredura. Dados relativos à Figura 5.4.1.

Outro aspecto interessante nesses voltamogramas é que os potenciais de inícios da oxidação do CO ocorrem em uma faixa que, no voltamograma apenas do metal no eletrólito suporte, não há processos faradaicos. Isto é um ponto importante a partir do qual se discutirá a provável natureza do precursor fonte de oxigênio externo, muito embora sempre seja atribuído ser o OH_{ads} . [1,2].

Superfície Pt(13 13 12)

A Figura 5.4.3 mostra os voltamogramas cíclicos de *stripping* da eletrooxidação do CO sobre a superfície Pt(13 13 12), em diferentes velocidades de varreduras. As condições de formação da monocamada do CO foram idênticas às anteriores. Entretanto, no presente caso os voltamogramas exibem dois processos de oxidação, cujo primeiro (em $\sim 0,55$ V) é a pré-oxidação.

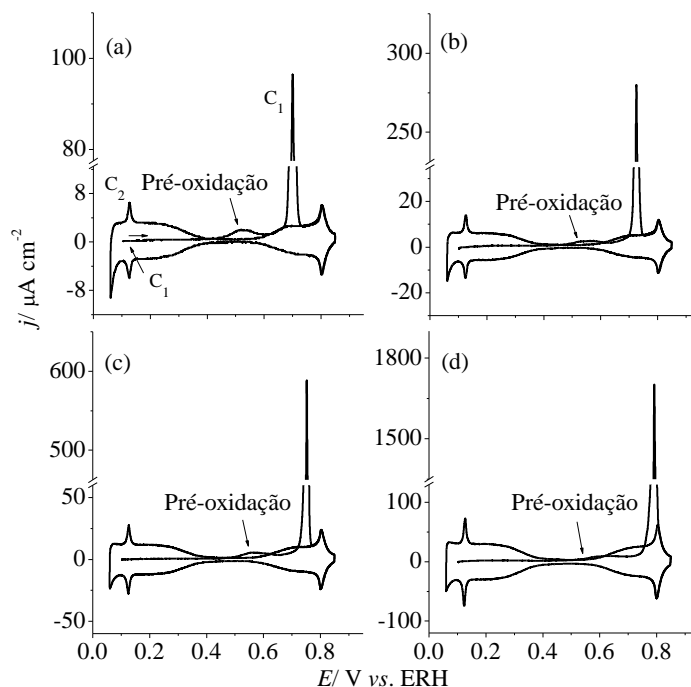


Figura 5.4.3: Ciclos voltamétricos da eletrooxidação de monocamada de CO sobre a Pt(13 13 12) em HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ formada em $0,10 \text{ V}$, registrados a diferentes velocidades de varreduras (V s^{-1}) de varreduras: (a) $0,005$; (b) $0,01$; (c) $0,02$; (d) $0,05$ e (e) $0,10$. 18 minutos de desaeração da solução de trabalho e $T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para a Pt(13 13 12) a $d_{\text{at}} \cong 1,47 \times 10^{15}$ o que permitiu calcular $\theta_{\text{CO}} = 0,65 \pm 0,01$. As taxas de deslocamento dos picos de oxidação com a velocidade de varredura são de $\sim 92 \text{ mV/dec}$ para ambos os picos, como está na Figura 5.4.4.

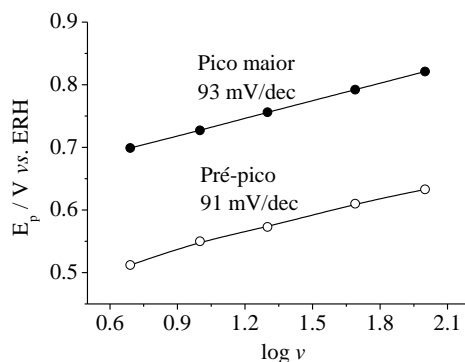


Figura 5.4.4: Dependência do potencial de máxima densidade de corrente com o logaritmo da velocidade de varredura. Dados relativos à Figura 5.4.3.

Verificou-se que se o CO for injetado apenas na atmosfera da célula, para formar a monocamada do CO, e em seguida se a solução for desaerada por 18 minutos, não há a pré-oxidação no voltamograma *stripping* da eletrooxidação do CO.

Superfície Pt(776)

Na Figura 5.4.5 estão as voltametrias cíclicas relativas às oxidações de monocamadas de CO a diferentes velocidades de varreduras, mas agora na superfície Pt(776). As condições de adsorção do CO foram semelhantes às condições descritas anteriormente. Semelhante aos casos anteriores, foram registrados dois ciclos. Em todos os casos o segundo ciclo reproduz o voltamograma do metal apenas no eletrólito suporte.

O grau de recobrimento médio calculado para o CO na superfície Pt(776) foi $\theta_{CO} = 0,64 \pm 0,02$.

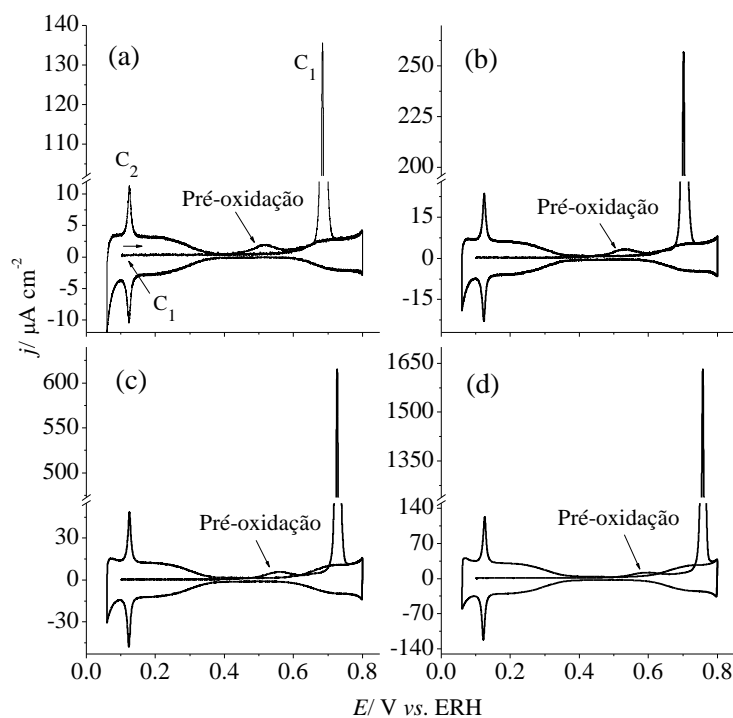


Figura 5.4.5: Ciclos voltamétricos da eletrooxidação de monocamada de CO sobre a Pt(776) em HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ formada em $0,10 \text{ V}$, registrados em diferentes velocidades (V s^{-1}) de varreduras: (a) $-0,005$; (b) $-0,01$; (c) $-0,02$; (d) $-0,05$. 18 minutos de desaeração da solução de trabalho e $T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como no caso anterior, independente da velocidade de varredura, os voltamogramas de *strippings* do CO apresentam dois processos de oxidação do CO, sendo que o que ocorre em baixos potenciais é a pré-oxidação do CO. Ambos potenciais de picos se deslocam a uma taxa $d\log v/dE_p$ de $\sim 100 \text{ mV/dec}$, como está mostrado na Figura 5.4.6.

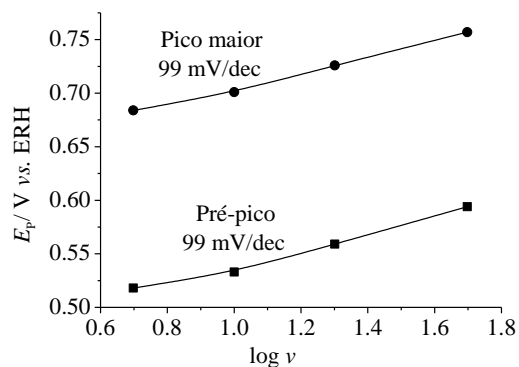


Figura 5.4.6: Dependência do potencial de pico com o logaritmo da velocidade de varredura. Dados relativos à Figura 5.4.5.

Superfície Pt(554)

No presente caso, as condições de adsorção do CO foram semelhantes às condições descritas para as experiências anteriores. As respostas dos voltamogramas *strippings* estão mostradas na Figura 5.4.7, para diferentes velocidades de varreduras. Em cada ciclo do voltamograma *stripping* está um ciclo subsequente, mas já sem CO na superfície. O grau de recobrimento médio calculado foi $\theta_{\text{CO}} = 0,64 \pm 0,02$.

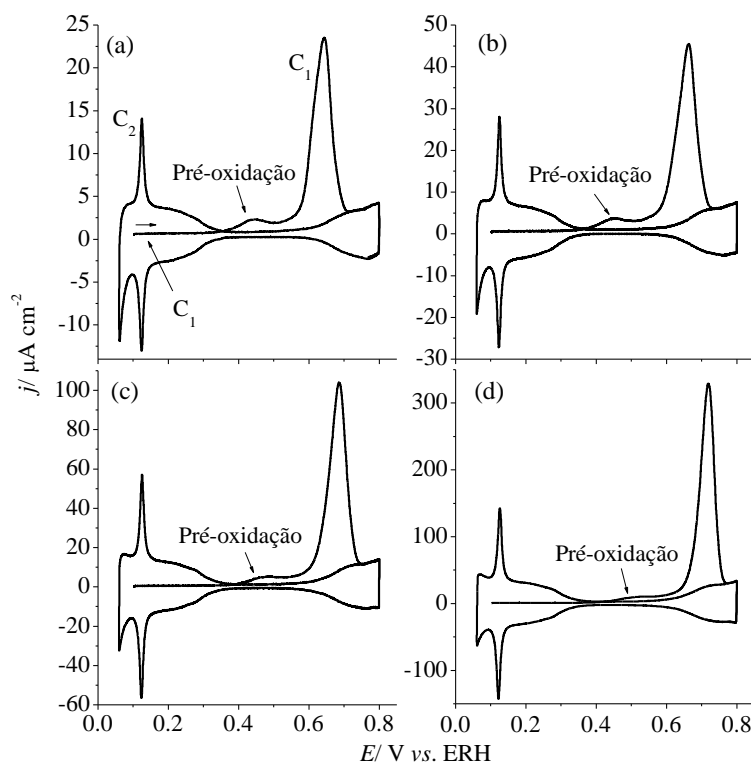


Figura 5.4.7: Ciclos voltamétricos da eletrooxidação de monocamada de CO sobre a Pt(554) em HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ formada em $0,10 \text{ V}$, registrados em diferentes velocidades (V s^{-1}) de varreduras: (a) – $0,005$; (b) – $0,01$; (c) – $0,02$; (d) – $0,05$. 18 minutos de desaeração da solução de trabalho e $T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como nos dois últimos casos, os voltamogramas de *strippings* apresentam dois picos. O declive $d\log v/dE_P$ para o pico menor é de ~ 79 mV/dec; enquanto que para o pico maior $d\log v/dE_P$ vale ~ 74 mV/dec, como está na Figura 5.4.8.

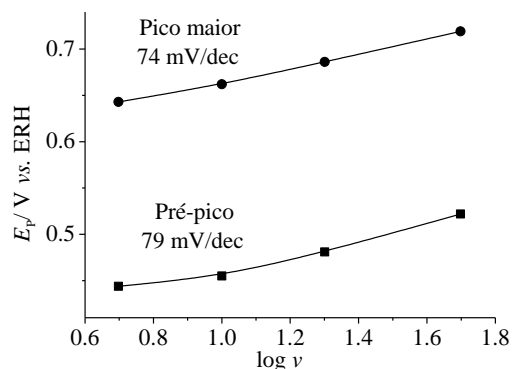


Figura 5.4.8: Dependência do potencial de pico com o logaritmo da velocidade de varredura. Dados relativos à Figura 5.4.7.

Superfície Pt(110)

Na Figura 5.4.9 estão os voltamogramas em diferentes velocidades de varreduras, correspondentes à oxidação do CO na superfície Pt(110). O grau de recobrimento médio foi $\theta_{CO} \cong 0,70$. Entretanto, vale ressaltar que esse valor de recobrimento foi calculado tomando por base a superfícies re-estruturada, o que pode implicar uma margem de erro muito grande no cálculo efetuado.

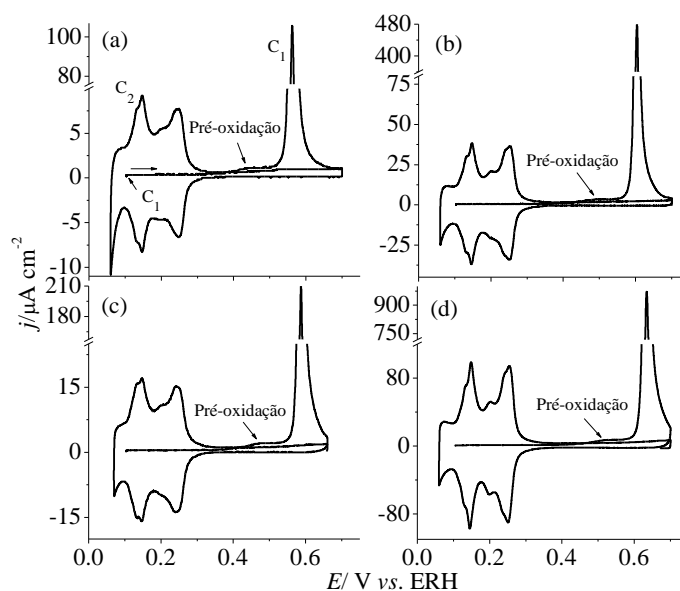


Figura 5.4.9: Ciclos voltamétricos da eletrooxidação de monocamada de CO sobre a Pt(110) em HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ formada em $0,10 \text{ V}$, registrados em diferentes velocidades (V s^{-1}) de varreduras: (a) $- 0,05$; (b) $- 0,01$; (c) $- 0,02$ e (d) $- 0,05$. 18 minutos de desaeração da solução de trabalho e $T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Independente da velocidade de varredura, o potencial de início da oxidação do CO localiza-se ao arredor de 0,45 V. Diferentes últimos dois blocos de experiências anteriores, a pré-oxidação, nestas circunstâncias, não apresenta um pico bem definido. A taxa $d\log v/dE_P$ se desloca a uma taxa de 71 mV/dec, como está na Figura 5.4.10.

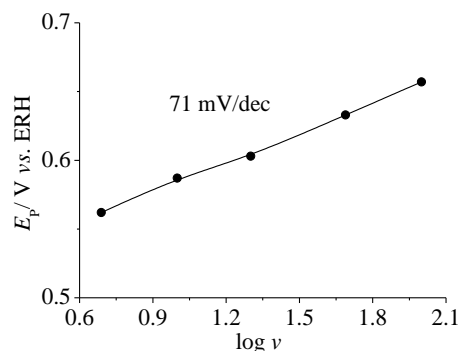


Figura 5.4.10: Dependência do potencial de pico com o logaritmo da velocidade de varredura. Dados relativos à Figura 5.4.9.

Como se pode ver na Figura 5.4.9, os voltamogramas de recuperações após cada *stripping* da eletrooxidação do CO apresentam intensas reconstruções de superfície. Essa mudança de ordenamento atômico não se sabe se ela ocorre durante a adsorção do CO ou se é durante a eletrooxidação daquele. Não há relatos na literatura que mostre haver reconstrução em superfície (110) após *stripping* de CO neste tipo de superfície. Observamos que tal efeito parece ser independente do grau de recobrimento por CO.

Superfície da Pt(111) com defeitos propositais

Defeitos na superfície Pt(111) foram criados a partir da metodologia brevemente descrita no item item 5.1, e os voltamogramas gerados com esta nova superfície são semelhantes ao que está mostrado na Figura 5.4.1(b). O voltamograma de *stripping* de CO da presente secção se refere à utilização desta superfície. No entanto, para efeito de comparação estão mostrados na Figura 5.4.11 dois voltamogramas de *stripping* de CO: um voltamograma foi coletado se usando a superfície da Pt(111) sem defeitos, cujas condições de ordenamento atômico assemelham-se às condições que permitem gerar o voltamograma da Figura 5.4.1(a); o outro voltamograma foi coletado utilizando-se a nova superfície da Pt(111) com defeitos propositais, cujas condições se assemelham às condições que permitem gerar o voltamograma da Figura 5.4.1(b). Os voltamogramas estão nas mesmas escalas de velocidades de varreduras e as monocamadas de CO foram formadas nos mesmos potenciais (0,10 V) de adsorção. Percebe-se que a introdução de defeitos (110) na superfície Pt(111) produz uma antecipação do potencial de início da oxidação do

CO, da ordem de ~ 40 mV para valores mais negativos. As densidades de cargas de *strippings* nos dois voltamogramas são similares, de $324 \pm 2 \mu\text{C cm}^{-2}$ o que gera um $\theta_{\text{CO}} \cong 0,67$. Entretanto, a introdução destes defeitos não é suficiente para induzir a produção da pré-oxidação.

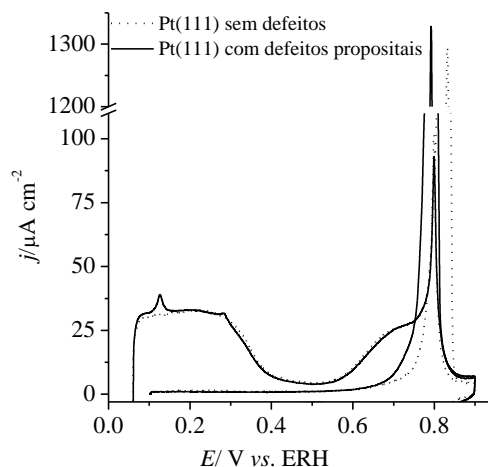


Figura 5.4.11: Sobreposição de voltamogramas de *stripping* da eletrooxidação de monocamadas de CO sobre a Pt(111) e Pt(111) com defeitos propositais. Potencial de adsorção do CO 0,10 V; eletrólito HClO_4 0,10 mol L^{-1} ; velocidades de varreduras 0,05 V s^{-1} ; $T \cong 25$ $^{\circ}\text{C}$; 18 minutos de desaeração.

Este dado tem a ver com o que seja sítio ativo e do modo como eles são distribuídos na superfície, pelo menos em termos do que ocorre com as superfícies com quinas (110) simétricas, isto é, com relação às dimensões definidas das terraças (111).

Nas experiências de Koper *et al.* [3], Cuesta *et al.* [1], Marković *et al.* [4] e Wieckowski *et al.* [5], a eletrooxidação de monocamada de CO em superfícies Pt(111) com aparentemente pouco defeitos (110), sempre dá origem à pré-oxidação. Mas, nas experiências de Akemann *et al.* [6], embora a superfície Pt(111) com um pouco de defeitos (110), os voltamogramas *strippings* de CO não exibem a pré-oxidação. Quanto a isso, a natureza do eletrólito está descartada, como foi comprovado por Cuesta *et al.* [7] e também foi sugerido que a forma como os defeitos possam estar distribuídos na superfície pode ser importante na origem da pré-oxidação.

Sítios desocupados durante a pré-eletrooxidação do CO

No presente caso, uma monocamada de CO foi formada, borbulhando-se o CO direto na solução. Depois de removido o excesso de CO da solução, foi aplicada uma varredura de potencial a 0,05 V s^{-1} entre os potenciais 0,10 V e 0,70 V (C_1), para remover apenas a pré-oxidação do CO e nesse mesmo ciclo registrar a região de hidrogênio. Depois disso, o fluxo de CO foi imediatamente re-injetado nas proximidades do menisco, para permitir a re-ocupação dos

sítios desocupados durante a primeira varredura e em seguida foi registrado no segundo ciclo (C_2). Os dois resultados estão mostrados na Figura 5.4.12(a,b).

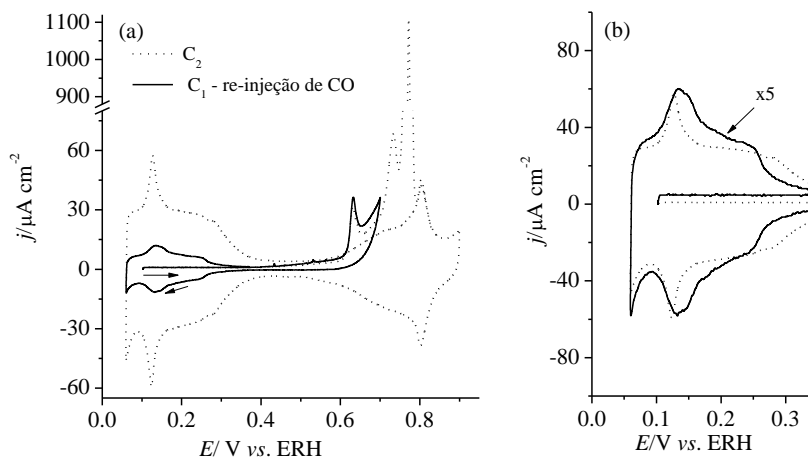


Figura 5.4.12: Voltamogramas cíclicos de *stripping* da oxidação de monocamada de CO sobre a Pt(10 10 9) em HClO_4 0,10 mol L^{-1} formada em 0,10 V: (a) – remoção do pré-pico e subsequente re-injeção de CO; (b) - magnificação da região de hidrogênio em (a). 18 minutos de desaeração da solução de trabalho; 0,02 V s^{-1} e $T \cong 25^\circ\text{C}$.

Como se pode notar, a remoção do pré-pico e seqüencial injeção de CO mostra que o aparecimento do pré-pico é re-novável e tem a ver com grau de recobrimento máximo. Para verificar isso, a densidade da carga total da pré-oxidação apenas na varredura direta é de $\sim 60 \mu\text{C cm}^{-2}$ e a do segundo *stripping* é de $\sim 290 \mu\text{C cm}^{-2}$. Com isso, a soma é maior do que a densidade de carga de oxidação de uma monocamada, que é de $\sim 300 \mu\text{C cm}^{-2}$. Como está mostrado na Figura 5.4.12(b), os sítios quinas e terraços são simultaneamente desocupados^{ix} durante o primeiro ciclo.

Este tipo de resultado nos induziu a pensar que, se a pré-oxidação está associada com a presença de uma estrutura compacta e que a oxidação ocorre pelas periferias dos domínios segregados dessas estruturas, caso fosse removida a pré-oxidação e em seguida fosse repostado CO

^{ix} Este tipo de resultado nos induziu a pensar que, se a pré-oxidação do CO está associada com a presença de uma estrutura compacta e que se a oxidação do CO ocorre pelas periferias dos domínios segregados dessas estruturas, caso fosse removida a pré-oxidação e em seguida fosse repostado outro tipo de isótopo de CO, ter-se-a como rastrear os caminhos de onde o CO teria sido liberado. Isto seria possível a partir de uma análise dos efeitos de acoplamento dipolo-dipolo entre as moléculas de CO nos espectros de FTIR *in situ*. Os experimentos foram realizados, mas embora haja sinais de evidência de que a eletrooxidação do CO ocorra pelas bordas das ilhas, provavelmente os interiores das ilhas mantêm uma alta densidade de CO, porque há uma rápida substituição – substituição de cerca de 80% em ~ 2 minutos – das moléculas de CO adsorvidas em qualquer ponto na superfície, pelas moléculas de CO da solução. Assim, dado que há um tempo mínimo de espera para que as moléculas de CO difusionalmente alcancem os distintos pontos na superfície, esse tempo mostrou-se ser demasiado demorado para que fosse evitada a total substituição entre as moléculas do CO do lado da solução pelas moléculas adsorvidas. Isto também mostra que, para que haja adsorção irreversível do CO, condições com a densidade local do CO em superfície, excesso de CO dissolvido, devem ser bem especificadas.

isotopicamente marcado, ter-se-a como rastrear os caminhos de onde o CO teria sido liberado. Isto seria possível a partir de uma análise dos efeitos de acoplamento dipolo-dipolo entre as moléculas de CO nos espectros de FTIR *in situ*. Entretanto, embora haja sinais de evidência que a eletrooxidação do CO ocorre pelas bordas das ilhas, provavelmente os interiores das ilhas mantêm uma alta densidade de CO que faz com que facilmente estas moléculas sejam intercambiadas pelas moléculas de CO da solução. Assim, coletamos os espectros de FTIR *in situ* (não mostrados) e que observamos das experiências com CO isotopicamente marcado foi que há troca entre moléculas de CO da solução e moléculas de CO adsorvidas, ($\text{CO}_{\text{sol.}} \rightleftharpoons \text{CO}_{\text{ads.}}$) de maneira é que impossível de realizar o tipo de análise de acoplamento dipolo-dipolo, com a finalidade de dizer quais são os tipos de sítios liberados durante a pré-oxidação do CO.

Stripping de CO na presença de CO dissolvido

Superfície Pt(111)

No presente caso, a adsorção do CO foi realizada com o potencial fixo em 0,10 V. Entretanto, como a vazão do CO era sempre mantida em valores próximos para todos os experimentos, neste caso variou-se o tempo de purga para a remoção do excesso de CO dissolvido após ter sido formada a monocamada do CO. Os experimentos utilizando a superfície da Pt(111) estão mostrados na Figura 5.4.13 para três tempos de purgas. A velocidade de varredura foi $0,02 \text{ V s}^{-1}$ porque nesse limite os picos da pré-oxidação são mais bem definidos.

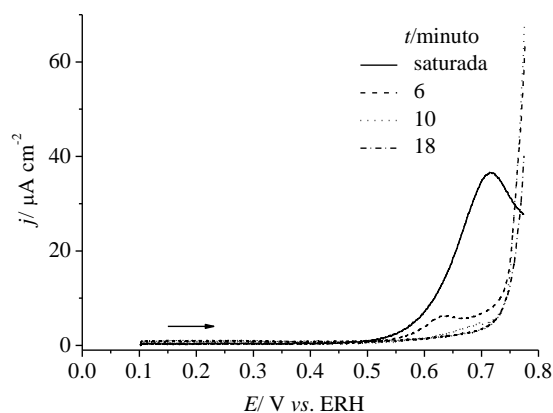


Figura 5.4.13: Semi-ciclos voltamétricos da eletrooxidação de CO sobre a Pt(111) em HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, formada em $0,10 \text{ V}$, registrados com diferentes tempos de desaeração da solução de trabalho. Velocidades de varreduras a $0,02 \text{ V s}^{-1}$ e $T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como se desejava estudar apenas o que ocorre na pré-oxidação, apresentar-se-ão apenas parte dos voltamogramas, para que isto melhore a visualização dos mesmos. O que se observa na figura acima é que a redução do tempo de purga está associada com a redução dos potenciais de

inícios da eletrooxidação do CO, de modo que para tempos de purgas superiores a 18 minutos não se notou mais diferenças nos perfis dos voltamogramas.

A estimativa dos graus de recobrimentos mostra que para tempos (t) de curta desaeração há mais CO em superfície. Assim, para $t = 18$ min., $\theta_{\text{CO}} = 0,68 \pm 0,04$; para $t = 10$ min., $\theta_{\text{CO}} = 0,70 \pm 0,02$; para $t = 6$ min., $\theta_{\text{CO}} = 0,72 \pm 0,03$. Com a solução saturada de CO, o potencial de início da oxidação do CO está em $\sim 0,52$ V. A diminuição da quantidade de CO em solução acarreta uma diminuição da intensidade dos processos que ocorrem em potenciais abaixo de $\sim 0,70$ V. Como se pode ver, os processos mais acelerados pela presença do CO em solução estão localizados em baixos potenciais, de forma que acima de 0,75 V há quase uma sobreposição das diferentes curvas, exceto com a solução saturada com CO.

Superfície Pt(13 13 12)

Para a superfície da Pt(13 13 12), os voltamogramas de *strippings* de CO na presença de CO dissolvido estão mostrados na Figura 5.4.14.

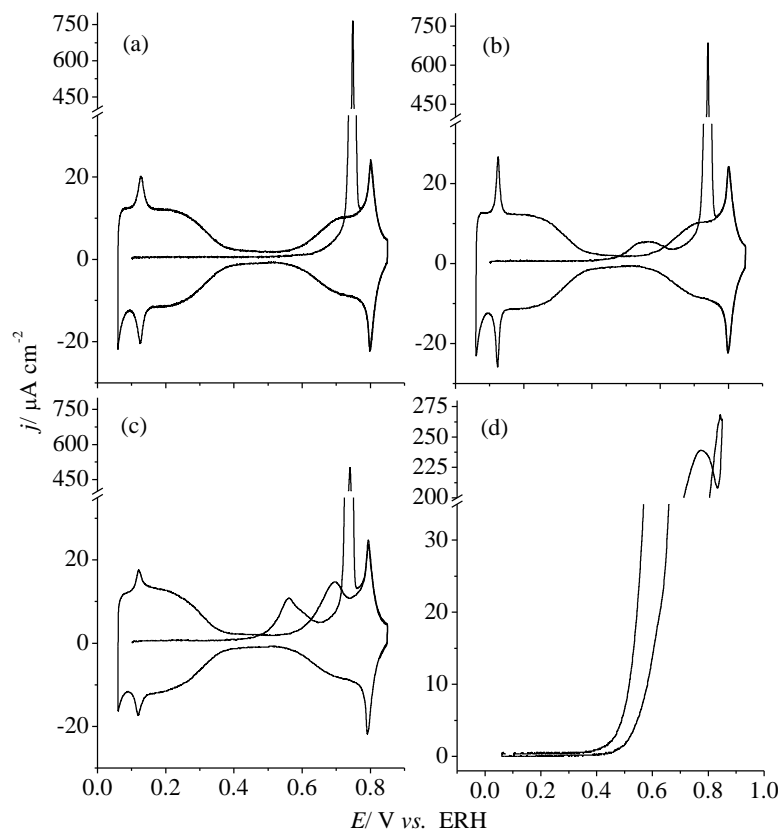


Figura 5.4.14: Ciclos voltamétricos da eletrooxidação de CO sobre a Pt(13 13 12) em HClO_4 0,1 mol L^{-1} , formada em 0,10 V, registrados com diferentes tempos de desaeração da solução de trabalho: (a) - 50 min.; (b) - 10 min.; (c) - 6 min.; (d) - solução saturada de CO. Velocidades de varreduras 0,02 V s^{-1} e $T \cong 25$ °C.

Os cálculos dos graus de recobrimentos mostram que, para tempo de desaeração de 50 min. $\theta_{\text{CO}} = 0,61 \pm 0,02$; para $t = 10$ min. $\theta_{\text{CO}} = 0,64 \pm 0,03$; para $t = 6$ min. $\theta_{\text{CO}} = 0,65 \pm 0,04$.

Quando a solução foi purgada durante tempo de 50 minutos não foram observadas a produção da pré-oxidação. Com tempo de purga dessa ordem, o CO da solução deve ser totalmente eliminado. Entretanto, com tempo de purga 10 minutos, se há excesso de CO na solução, ele não é detectado durante o segundo ciclo voltamétrico. Isto é diferente da Figura 5.4.14(c) que mostra que o segundo ciclo apresenta uma sensível redução dos picos em 0,12 V e também mostra que há re-oxidação de CO acima de 0,70 V no segundo ciclo. Provavelmente essa re-oxidação de CO no segundo ciclo deve-se à oxidação de moléculas de CO que foram adsorvidas durante a varredura reversa. A Figura 5.4.14(c,d) mostra que quando há excesso de CO na solução, o potencial de início da pré-oxidação é mais baixo do que o potencial de início da oxidação do CO quando a solução está isenta de CO dissolvido. Ademais, a comparação entre as Figura 5.4.14 e 5.4.13 mostra que o potencial de início da oxidação do CO da solução é mais baixo para a superfície com sítios quinas (110) do que a superfície só com sítios terraços (111).

Superfície Pt(13 13 12) com CO traço em solução a diferentes velocidades de varreduras

Como foi constatada no tópico anterior, a redução do tempo de purga permite a obtenção de maior grau de recobrimento por CO, o que dá origem à pré-oxidação com picos mais bem definidos. Baseado nisto, realizou-se experiências com curtas durações do tempo de purga, mas variando-se a velocidade de varredura para verificar o comportamento do deslocamento do pré-pico. Os resultados estão mostrados na Figura 5.4.15 para a superfície Pt(13 13 12) e a Figura 5.4.16 mostra a dependência da posição do pré-pico com relação à velocidade de varredura.

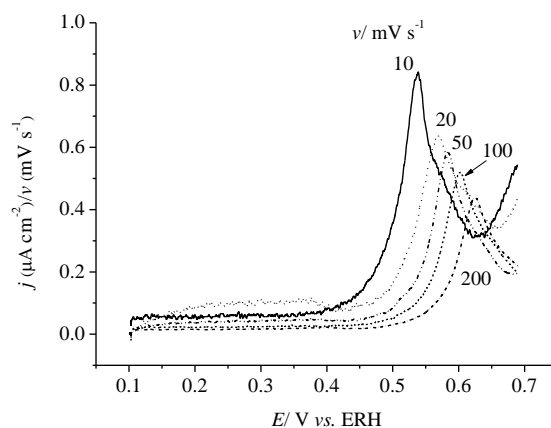


Figura 5.4.15: Ciclos voltamétricos a diferentes velocidades de varreduras para a eletrooxidação de CO sobre a Pt(13 13 12) com a solução contendo traços de CO dissolvido. Potencial de adsorção 0,10 V; eletrólito HClO_4 0,10 mol L^{-1} e $T \cong 25$ °C.

A Figura 5.4.15 está graficada na forma de densidade de carga em função do potencial, com a finalidade de verificar a dependência da magnitude da pré-oxidação com a velocidade de varredura do potencial e, verifica-se que a densidade de carga da pré-oxidação do CO aumenta para menores valores de velocidade de varredura.

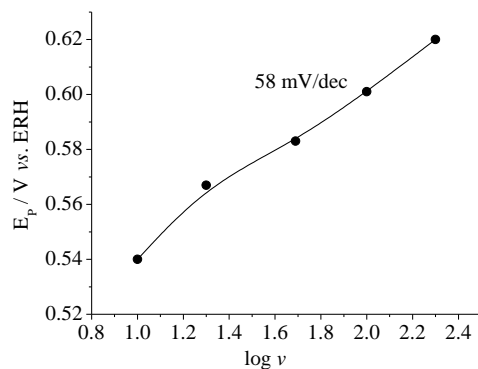


Figura 5.4.16: Dependência do potencial de máxima densidade de corrente da pré-oxidação, com o logaritmo natural da velocidade de varredura. Dados relativos à Figura 5.4.15.

Diferente da Figura 5.4.3 o pré-pico se desloca a uma menor taxa ($d\log v/dE_p \sim 58 \text{ mV/dec}$) do que quando a solução está isenta de CO em solução.

Superfície Pt(776)

Da mesma maneira que está na Figura 5.4.14, foi feito para a Pt(13 13 12) na Figura 5.4.17.

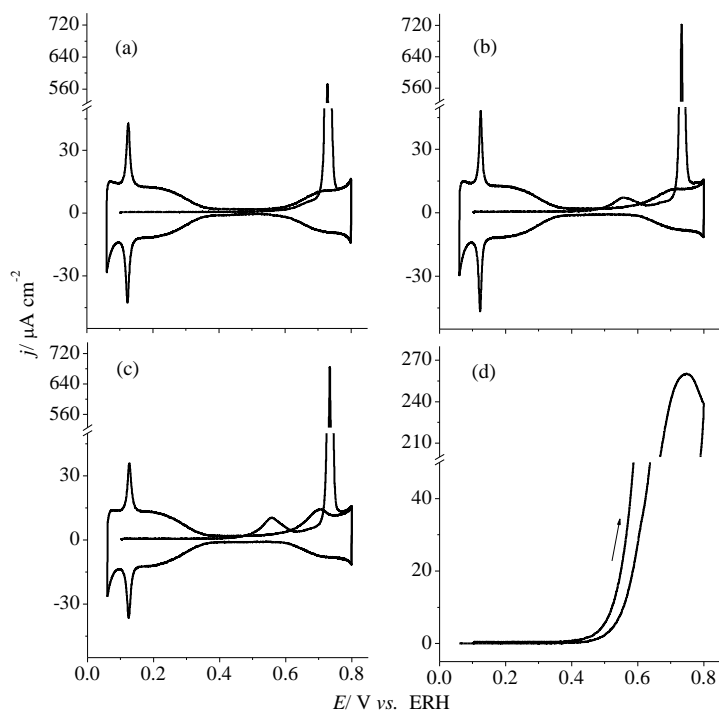


Figura 5.4.17: Voltamogramas cíclicos da eletrooxidação de CO sobre a Pt(776) em HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ formada em $0,10 \text{ V}$, registrados com diferentes tempos de desaeração da solução de trabalho: (a) - 50 min.; (b) - 10 min.; (c) - 6 min.; (d) - solução saturada de CO. Velocidade de narredura $0,02 \text{ V s}^{-1}$ e $T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os cálculos dos graus de recobrimentos mostram que: para $t = 50$ min., $\theta_{\text{CO}} = 0,62 \pm 0,02$; $t = 10$ min., $\theta_{\text{CO}} = 0,64 \pm 0,01$ e para $t = 6$ min.; $\theta_{\text{CO}} = 0,65 \pm 0,03$.

Superfície Pt(776) com CO traço em solução a diferentes velocidades de varreduras

Na Figura 5.4.18 estão os voltamogramas em diferentes velocidades de varreduras e, na Figura 5.4.19 está a dependência do deslocamento do pré-pico, com aumento da velocidade de varredura. Similar à superfície Pt(13 13 12), o pré-pico se desloca a uma menor taxa ($d\log v/dE_p \sim 59$ mV/dec) do que quando a solução está isenta de CO.

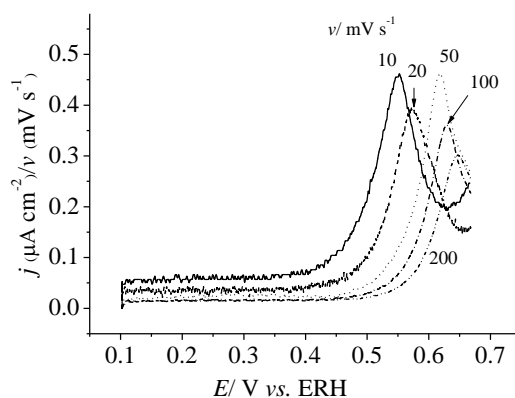


Figura 5.4.18: Semi-ciclos voltamétricos da eletrooxidação de CO sobre a Pt(776) em HClO_4 0,10 mol L^{-1} formada em 0,10 V, registrados em diferentes velocidades de varreduras. 10 minutos de desaeração da solução de trabalho e $T \cong 25$ °C.

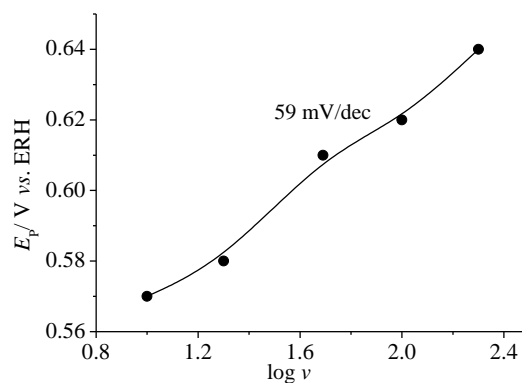


Figura 5.4.19: Dependência do potencial de máxima densidade de corrente da pré-oxidação, com o logaritmo natural da velocidade de varredura. Dados relativos à Figura 5.4.18.

Assim como para a Figura 5.4.15, a Figura 5.4.18 indica que a quantidade densidade de carga da pré-oxidação do CO aumenta para menores valores de velocidade de varredura. Entretanto, quando há CO em solução, os resultados indicam que o valor de $d\log v/dE_p$ são independentes do tipo de superfície.

Superfície Pt(554)

Idem às observações relativas à Figura 5.4.17. Os destaques são para os valores de recobrimentos por CO nas presentes condições. Assim: para: $t = 50$ minutos, $\theta_{\text{CO}} \cong 0,66$; para $t = 10$ minutos, $\theta_{\text{CO}} \cong 0,72$ e para $t = 6$ minutos, $\theta_{\text{CO}} \cong 0,77$.

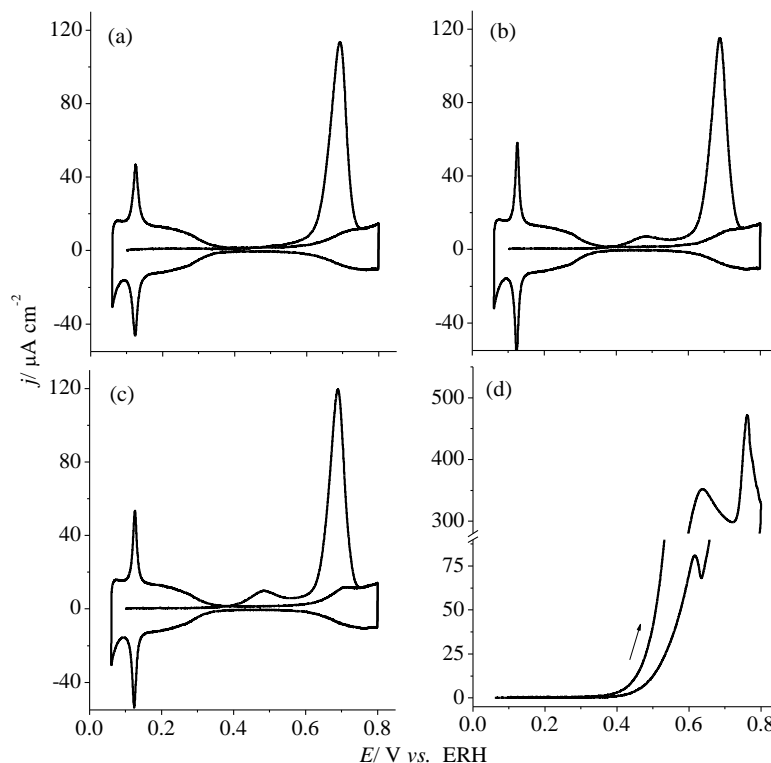


Figura 5.4.20: Voltamogramas cíclicos da eletrooxidação de CO sobre a Pt(554) em HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, formada em $0,10 \text{ V}$, registrados com diferentes tempos de desaeração da solução de trabalho: (a) - 50 min.; (b) - 10 min.; (c) - 6 min.; (d) - solução saturada de CO. Velocidade de narredura $0,02 \text{ V s}^{-1}$ e $T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Diferentes potenciais de adsorção do CO

Considerando que o *stripping* da eletrooxidação do CO na superfície Pt(111) não produz pré-oxidação, resolveu-se utilizar apenas superfícies com defeitos (110), como as superfícies Pt(13 13 12) e Pt(776), para verificar o comportamento do voltamograma *stripping* para diferentes potenciais de adsorção do CO. Os resultados estão mostrados na Figura 5.4.21.

Observa-se que há uma faixa limite de potenciais para a adsorção do CO que permite a produção da pré-oxidação. Assim, a diminuição do potencial de adsorção para valores mais negativos do que $0,25 \text{ V}$ permite que haja magnificação da quantidade de carga desenvolvida durante o processo da pré-oxidação. Para potenciais de adsorção mais positivos do que $0,25 \text{ V}$, observa-se que há redução e mesmo até o desaparecimento da pré-oxidação. Este dado pode ser

verificado junto com a tabela 5.4.1(a,b), que mostra que baixos potenciais de adsorção permitem a obtenção de mais alto grau de recobrimento por CO.

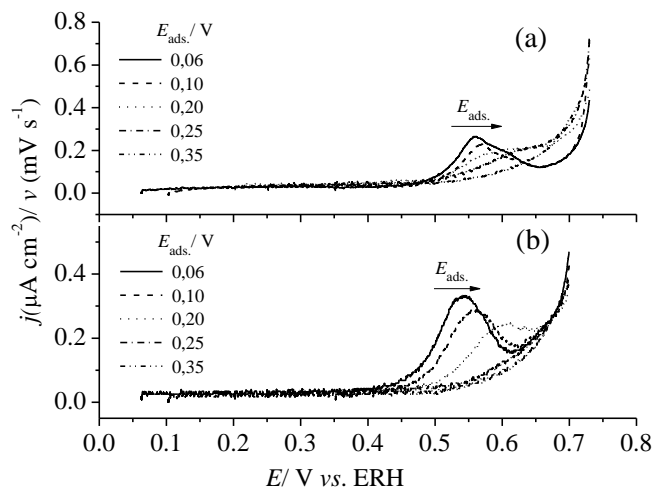


Figura 5.4.21: Semi-ciclos da eletrooxidação de CO sobre a Pt(*hkl*) em HClO₄ 0,10 mol L⁻¹, registrados em diferentes potenciais de formação da camada de CO: (a) -Pt(111); (b) - Pt(100). 10 minutos de desaeração da solução de trabalho; velocidades de varreduras 0,02 V s⁻¹; T ≅ 25 °C.

Tabela 5.4.1: Potenciais de formação da camada de CO; densidade de carga da pré-oxidação e recobrimento total por CO. Dados relativos à Figura 5.4.21(a).

Dados relativos à Figura 5.4.21(a).

$E_{\text{ads.}} / \text{V vs. ERH}$	$\sigma_{\text{pré-oxid.}} / \mu\text{C cm}^{-2}$	$\theta_{\text{CO total}}$
0,06	43 ± 4	0,72 ± 0,03
0,10	35 ± 2	0,71 ± 0,02
0,20	28 ± 3	0,70 ± 0,03
0,25	12 ± 2	0,69 ± 0,02
0,35	8 ± 3	0,67 ± 0,02

Dados relativos à Figura 5.4.21(b).

$E_{\text{ads.}} / \text{V vs. ERH}$	$\sigma_{\text{pré-oxid.}} / \mu\text{C cm}^{-2}$	$\theta_{\text{CO total}}$
0,06	50 ± 3	0,66 ± 0,03
0,10	43 ± 4	0,65 ± 0,02
0,20	37 ± 2	0,64 ± 0,03
0,25	16 ± 2	0,62 ± 0,02
0,35	15 ± 3	0,60 ± 0,02

Grau de recobrimento e equilíbrio entre moléculas de CO adsorvidas e dissolvidas

A formalização da equação de intercâmbio entre as moléculas do CO adsorvidas e as moléculas do CO da solução pode ser descrita por:



Para a superfície Pt(111) em meio ácido, polarizada em $\sim 0,0$ V vs. ERH, com a solução contendo CO dissolvido, θ'_{CO} corresponde à estrutura (2×2) que apresenta $\theta'_{CO} \cong 0,75$ [8]. Mas sem CO em solução, θ''_{CO} tende à estrutura ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$), com $\theta''_{CO} \cong 0,68$ [8] e isto depende do valor do potencial aplicado ao eletrodo. As Figuras 5.4.14, 5.4.17 e 5.4.20 mostram que a redução da quantidade de CO dissolvido $[CO_{dis.}]$ está associada com a diminuição do grau de recobrimento, θ_{CO} , ou seja, havendo eliminação gradual da quantidade de CO dissolvido, há perda por dessorção não-eletrouímica do CO adsorvido. Isto mostra que a idéia de adsorção irreversível do CO em condições eletroquímicas, depende da especificação de parâmetros experimentais, como a saturação da superfície. Isto está em acordo com as interpretações de Behm *et al.* [9], para os quais a taxa da dessorção não oxidativa do CO na interface eletroquímica, depende da pressão parcial do CO, isto é, a taxa de troca $^{13}CO_{ads.} + ^{12}CO_{dis.} \rightleftharpoons ^{12}CO_{ads.} + ^{13}CO_{dis.}$. Assim, por esse modelo é esperado que menor grau de recobrimento seja obtido à medida em que a quantidade de CO em solução for reduzida. Essa perda por dessorção e o grau de recobrimento devem estar relacionados entre si pela redução da entalpia de adsorção e pela probabilidade de reposição das moléculas dessorvidas, se há CO dissolvido.

Assim, se $[CO_{dis.}]$ não for baixa para tornar um evento raro a re-adsorção de moléculas de CO da solução para sítios desocupados durante a dessorção (ou mesmo a pré-oxidação), θ'_{CO} é sempre mais baixo e, se $[CO_{dis.}] \rightarrow 0$, verifica-se que $\theta'_{CO} \rightarrow \theta''_{CO}$. Isto é provável, como foi observado no caso de substituição de isótopo [9], mas como a cinética de substituição obedece à lei de primeira ordem, foi sugerido que a substituição se dá estatisticamente em todos os pontos da monocamada e não preferencialmente em ilhas, onde supostamente haveria uma redução da entalpia de adsorção do CO.

De acordo com Costa *et al.* [10] uma super-estrutura pode ser interconvertida na outra a partir da remoção do excesso de CO da solução. Assim, nós podemos concluir que a irreversibilidade da adsorção do CO estaria relacionada com a perda da densidade local de CO nos pequenos domínios formados. Do ponto de vista da equação acima, isso se verificaria quando $(k_1/k_{-1}) \ll 1$.

Sobre a produção da pré-oxidação do CO

Como foi definida na introdução deste trabalho, a pré-oxidação do CO depende de condições experimentais, mas a lista até então apresentada está incompleta e não está claro como e por que a pré-oxidação ocorre. Conforme foi verificado aqui, para se produzir a pré-oxidação

do CO há que serem satisfeitas quatro condições experimentais: (1) que haja o máximo de CO na superfície; (2) que a superfície do substrato catalítico contenha defeitos. A condição (1) não se refere a qualquer máximo de recobrimento, porque estão implícitas outras duas sub-condições: (3) que a solução apresente traços de CO dissolvido; e que (4) a adsorção do CO seja realizada em potenciais mais negativos do que o potencial de carga total zero do metal apenas no eletrólito. Essa última sub-condição já era conhecida da literatura e a condição (1) já havia sido mencionada, mas não eram reprodutíveis os experimentos que produzissem a pré-oxidação, porque não era conhecida a necessidade da presença de CO da solução. A satisfação de todas estas condições resolve a questão da falta de reprodutibilidade nos experimentos de *strippings* de CO, que ora produzem ora não, a pré-oxidação.

Do ponto de vista da necessidade de haver saturação da superfície por CO, isto pode implicar que essa variável se relaciona com o balanço de forças repulsivas entre moléculas de CO adsorvidas próximas, que de acordo com a sugestão de Marković *et al.* [4], isto fundamentalmente implica em uma relativa redução da entalpia de adsorção das molécula do CO em condições de saturação da superfície.

No entanto, propomos aqui que a pré-oxidação é um evento que não depende da difusão em superfície, porque o processo de difusão em superfície depende de um balanço entre o coeficiente de difusão microscópico e a barreira de potencial e , observamos que o aumento do grau de recobrimento por CO magnifica a quantidade de carga desenvolvida durante o processo da pré-oxidação. Esta proposição é razoável uma vez que, com o aumento de θ_{CO} , o coeficiente de difusão microscópico diminui exponencialmente [11]. De imediato esta observação está diametralmente contrária às conclusões de Cuesta *et al.* [10] para os quais a pré-oxidação surge da eletrooxidação de moléculas de CO que se encontram adsorvidas em defeitos (quinas e/ou degraus). Além do mais, a hipótese apresentada por Cuesta *et al.* não foi baseada nos tipos de sítios liberados durante a pré-oxidação e sim na verificação que há produção da pré-oxidação, mesmo em superfícies como a que foi testada e registrada na Figura 5.4.11. É baseada também na hipótese que o CO apresenta um elevado coeficiente de difusão, que é baseado nos trabalhos de Lebedeva *et al.* [12,13]. Outra crítica quanto a isto é que esses trabalhos Lebedeva *et al.* [12,13] são relativas a experiências potenciostáticas. Com isto eles se referem a processos que ocorrem nos tempos iniciais dos transientes de *strippings* de CO, que neste caso seria um processo homólogo ao que se passa na pré-oxidação.

Diferente de Cuesta *et al.* [10], a consideração que a pré-oxidação não apresenta relação com difusão em superfície parece razoável, uma vez que a simples ocupação dos sítios (110) não é

suficiente para dar origem à pré-oxidação. Isto foi verificado para superfícies com diferentes densidades de degraus (110), como está mostrado na Figuras 5.4.14(a), 5.4.17(a) e 5.4.20(a). A pré-oxidação não depende de uma variável isolada e sim depende de um compromisso de distintas variáveis.

Como foi profundamente discutido no item 5.3, o modelo de formação de ilhas de moléculas de CO parece ser o modelo mais viável para explicar certas características espectrais, como a quase invariância da v_{CO} com θ_{CO} . Por conseguinte, a conexão que se sugerirá aqui será entre θ_{CO}^{alto} (total) e θ_{CO}^{alto} (local) e, portanto, segue a proposta de Marković. A proposta da existência de moléculas de CO menos ligadas pode ser sustentada na sugestão formulada por Ertl *et al.* [14], que a entalpia de adsorção do CO diminui com o aumento do grau de recobrimento. Mas haveria que se averiguar que papel o excesso de carga no metal exerce no tamanho, compactação, etc. dessas ilhas. E, neste caso, a única contribuição que se dá aqui é que se mostra que há a necessidade de haver CO dissolvido. Assim, a relação vem da hipótese que há minimização das entalpias de adsorção do CO em θ_{CO}^{alto} (local) e com isso pode surgir flutuações de entalpias de adsorção de moléculas de CO em pontos nas ilhas compactas. Mas, esta simplificação não explica que papel tem nesse contexto os defeitos em superfície! Entretanto, os valores próximos (similares) de $d\log v/dE_p$ (~58 mV/dec) para as superfícies escalonadas quando há CO dissolvido, sugere que o fenômeno ($d\log v/dE_p$) não depende da densidade de defeitos em superfície. Para a oxidação do CO/Pt(*hkl*) com CO na solução foi observado que o mecanismo *site-release* [5] é insensível ao tipo de superfície.

Considerações finais

A ocorrência da pré-oxidação está associada ao excesso de CO em solução; à saturação da superfície por CO; à presença de quininas na superfície de substrato catalítico e a potenciais de adsorção menos positivos do que 0,25 V *vs.* ERH. Essas variáveis não atuam de forma independente para a produção da pré-oxidação, uma vez que foi observado que a falta de uma delas é suficiente para inibir a produção do pré-pico. Aqui sugerimos que o fato de a magnitude da pré-oxidação aumentar com aumento do excesso de CO dissolvido está relacionado com o fato de a pré-oxidação não depender de processos difusionais em superfície, como a difusão do CO_{ads} . Foi mostrado que a pré-oxidação é um evento sem liberação preferencial de sítio, o que permitiu uma adesão do modelo aqui adotado ao modelo proposto originalmente por Marković.

5.5. Sobre o mecanismo da eletrooxidação de monocamada de CO

Sobre o potencial de início da eletrooxidação do CO

A Figura 5.5.1 mostra a região de potencial (E) de ocorrência do início da eletrooxidação do CO, em relação ao voltamograma coletado sem CO em superfície. Para a Pt(111), a eletrooxidação do CO é iniciada em $\sim 0,60$ V. Para a Pt(13 13 12), a eletrooxidação do CO é iniciada em $\sim 0,50$ V. Para a superfície Pt(554) o potencial é ainda mais negativos. No entanto, como se vê em cada voltamograma do metal apenas no eletrólito suporte, na região de potenciais de início da eletrooxidação do CO, não há sinais da ocorrência de processos faradaicos, os quais poderiam ser associados com a descarga da molécula da água. Esta é uma das principais questões não respondidas a respeito da ocorrência desta reação sobre estes tipos de materiais.

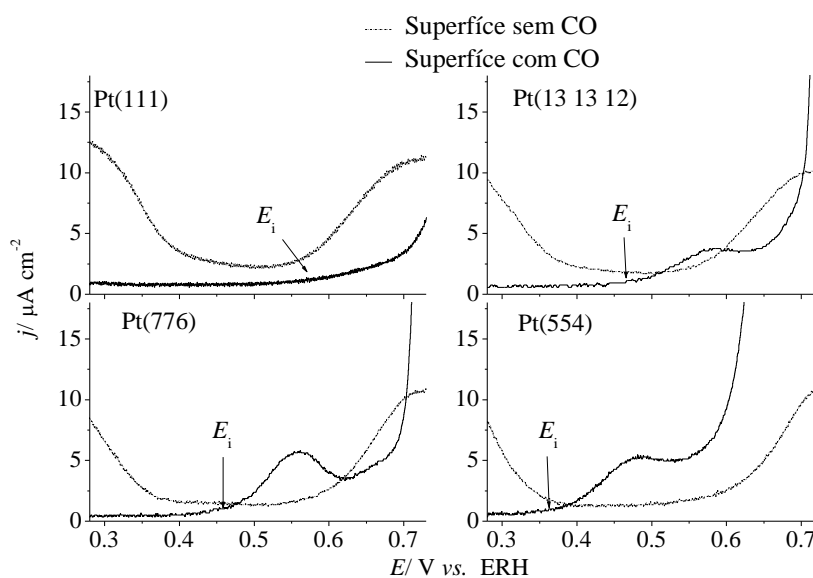


Figura 5.5.1. Sobreposição dos perfis potenciodinâmicos para uma mesma região de potencial para o *stripping* do CO e para a superfície sem CO. Eletrólito HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. 18 minutos de desaeração da solução de trabalho; velocidade de varredura $0,02 \text{ V s}^{-1}$ e $T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Marc Koper, muito recentemente, em uma *Introductory Lecture Electrocatalysis* [1] apontou duas questões essenciais a serem elucidadas quando à eletrocatalise da oxidação do CO. Uma é sobre a mobilidade do CO_{ads} ; a outra é sobre natureza da espécie doadora de oxigênio para a formação do CO_2 . Exceto em meio alcalino, este autor que sugere que o CO_{ads} sobre a platina em meio ácido apresenta alto coeficiente de difusão e também tem sugerido que a espécie fonte de oxigênio externo é o grupo OH_{ads} que se forma a partir da molécula da água.

No item 5.2. e 5.3 foi sugerido que o CO apresenta baixo coeficiente de difusão e foi sugerido ser menor do que $10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Já quanto à espécie fonte de oxigênio externo, já que a

eletrooxidação é iniciada numa região de potenciais aonde, aparentemente, não há formação do grupo OH_{ads} , a pergunta seria: a adsorção do CO facilita a eletrooxidação da molécula da água adsorvida? A partir da análise desta questão se poderia discutir porque é que a eletrooxidação do CO ocorre em uma faixa de potenciais em que não há sinais de descarga da molécula da água. De outro modo se poderia discutir a eletrooxidação do CO em termos do mecanismo Eley-Ridel, mas ainda neste mecanismo haveria a necessidade da oxidação da molécula da água.

Experiências potencioestáticas

Superfície Pt(111): salto único de potencial

Na Figura 5.5.2 estão mostrados os transientes correspondentes à eletrooxidação de uma monocamada do CO, quando esta foi formada sobre a superfície Pt(111) sob 0,10 V (E_1). Os procedimentos experimentais para a aquisição desses dados foram:

(i). Figura 5.5.2(a): depois de formada a monocamada do CO, borbulhando-o na solução durante 4 minutos, o excesso do CO dissolvido foi removido com Ar borbulhado na solução durante 18 minutos. Em seguida, reposta a superfície na configuração de menisco, foi aplicado um salto de potencial para 0,69 V (E_2), onde este permanecia até que toda a monocamada do CO fosse eletrooxidada.

O potencial 0,69 V foi escolhido porque o interesse neste caso era observar transientes de lentas velocidades de oxidação do CO, de forma que, a partir da aplicação de programação de duplo salto de potencial, pudéssemos observar influências na cinética da reação.

(ii). Figura 5.5.2(b): assim como na Figura 5.5.2(a), mas neste caso após o potencial permanecia ~8 segundos (tempo que dá um mínimo na figura anterior) em 0,69 V, e depois disso o potencial era saltado de volta para 0,10 V. Permanecidos ~20 segundos em 0,10 V, o potencial foi novamente saltado para 0,69 V, onde permanecia até que todo o restante da camada do CO fosse eletrooxidada.

Para a Figura 5.5.2(a) a densidade de carga total (σ^{total}) do transiente foi ~ 409 $\mu\text{C cm}^{-2}$; para a Figura 5.5.2(b) $\sigma^{\text{total}} \cong 407 \mu\text{C cm}^{-2}$. Podemos ver na Figura 5.5.2(a) que depois do salto de potencial de $E_1 \rightarrow E_2$, quando a superfície estava totalmente recoberta por CO, há uma queda exponencial de densidade de corrente nos primeiros 8 segundos de reação. Housmans e Koper [3] têm analisado esse efeito em termos de $j \propto 1/(t)^{1/2}$ e atribuem se tratar de um comportamento típico de processos com dependência difusional em superfície, e por isso eles sugeriram se tratar de efeitos Cottrell-*like*. Entretanto, como está mostrado na Figura 5.5.2(b) e em outras figuras mais

para frente, esse comportamento só é gerado no primeiro salto $E_1 \rightarrow E_2$ quando o processo parte de uma situação em que a superfície está totalmente recoberta por CO.

Observa-se na figura que, com o tempo, a densidade de corrente aumenta e envolve uma área larga, na qual a velocidade de reação atinge (nos dois casos) um valor de máximo, em torno de 31 s.

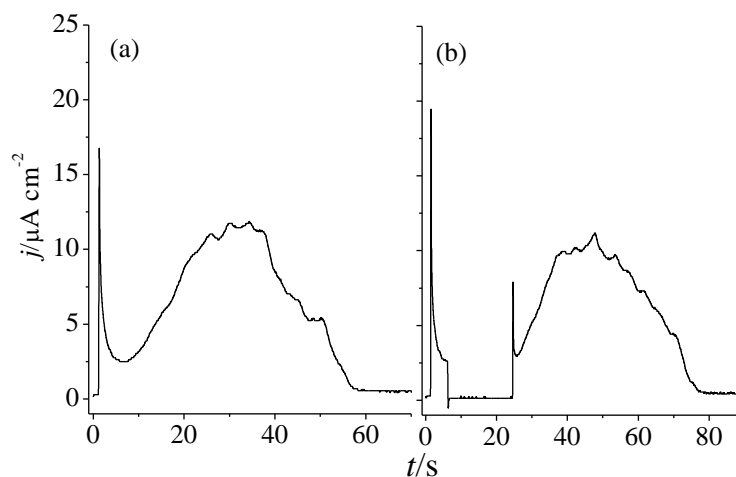


Figura 5.5.2: Cronoamperogramas relativos à eletrooxidação de monocamadas de CO sobre a Pt(111) em HClO_4 0,10 mol L^{-1} . Condições experimentais: (a) - potencial de adsorção do CO em 0,10 V e salto para 0,69 V. B - adsorção do CO em 0,10 V e salto para 0,69 (b), mas após cerca de 8 s de polarização em 0,69 V, o potencial aplicado foi subitamente retornado para 0,10 V, onde permanecia por aproximadamente 20 s e, subitamente foi saltado para polarização em 0,69 V, onde permanecia até esgotar toda a camada de CO. 18 minutos de desaeração da solução de trabalho e $T \cong 25$ °C.

Superfície Pt(111): duplo salto de potencial com pré-pulso

No presente caso, a monocamada do CO foi formada com o potencial externamente aplicado fixado em 0,10 V. Mas as estratégias para se coletar os transientes foram diferentes das anteriores. Assim, o potenciostato foi programado para executar dois saltos de potenciais. O primeiro salto de 0,10 V para 0,90 V, de modo que o potencial permanecia neste valor durante alguns milissegundos (5-20 ms) e dois disso o potencial automaticamente saltava para 0,69 V, onde permanecia até que toda a monocamada do CO fosse eletrooxidada. Os resultados estão mostrados na Figura 5.5.3.

Considerando que a formação da espécie fonte de oxigênio depende do potencial, os objetivos destes experimentos eram verificar se a aplicação de curtos saltos de potenciais, para altos valores como aquele (0,90 V), afetaria a cinética da reação. Os resultados para cinco diferentes tempos de polarizações em 0,90 V confirmam esta expectativa. As notações são as seguintes: E_1 (0,10 V) \rightarrow E_2 (0,90 V) \rightarrow E_3 (0,69 V). Vale ressaltar que este tipo de experimento não dá informação sobre a natureza da espécie fonte de oxigênio da água.

Uma razão para a realização deste tipo de experimentos é que há fortes indícios de que a cinética da eletrooxidação do CO é do tipo nucleação e crescimento. Outra razão é que o potencial do eletrodo é uma variável que governa a força de interação da água. Assim, haveria que se buscar maneiras de verificar que efeitos condições favoráveis para a formação de intermediários da água causariam na oxidação do CO.

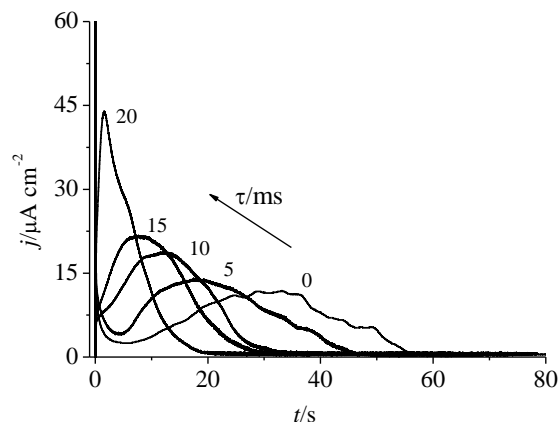


Figura 5.5.3: Cronoamperograma relativos à eletrooxidação de monocamada de CO sobre a Pt(111) em HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Condições experimentais: formação da monocamada de CO em $0,10 \text{ V}$; salto de potencial de $0,10 \text{ V}$ e salto pré-pulso para $0,90 \text{ V}$ por diferentes curtos tempos de polarização, a partir do qual retornava para $0,69$, potencial em que permanecia até que todo o restante da monocamada do CO fosse eletrooxidada. 18 minutos de desaeração da solução de trabalho e $T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os valores das densidades de cargas calculados a partir da integração da área $t(s)$ vs. $j(\mu\text{A cm}^{-2})$ para os transientes da Figura 5.5.3 estão mostrados na tabela abaixo.

Tabela 5.5.1: Densidade de carga de *stripping* do CO, tempo de duração do pré-pulso e tempo de ocorrência do máximo de densidade de corrente. Dados relativos à Figura 5.5.3.

$\sigma^{\text{total}} / \mu\text{C cm}^{-2}$	Duração (ms) em $0,90 \text{ V}$	$t_{\text{máx.}}(s)$
~ 409	Sem pré-pulso (0)	~ 31
~ 396	5	~ 18
~ 382	10	~ 12
~ 368	15	~ 7
~ 340	20	$\sim 1,5$

Na Figura 5.5.3 podemos perceber que a curta polarização diminui abruptamente o tempo de máxima densidade de corrente, isto é, o pré-pulso está associado a um aumento da taxa da eletrooxidação do CO. Entretanto, como se pode ver na Tabela 1, o aumento do tempo de pré-pulso também permite um apreciável consumo de parte da monocamada do CO em $0,90 \text{ V}$. Mas, como está na Figura 5.5.2(b), a redução do recobrimento do CO por si só não afetaria a cinética

da reação. Portanto, partindo da premissa de que é possível a distinção entre os transientes com mais ou com menos influência da cinética instantânea ou progressiva, os resultados mostrados na Figura 5.5.4 foram produzidos a partir da normalização das respostas de corrente e tempo da Figura 5.5.3 na forma $t/t_{\text{máx.}}$ vs. $j/j_{\text{máx.}}$. Adicionalmente, a Figura 5.5.5 mostra os transientes produzidos a partir do formalismo nas equações 2.10 e 2.11 [4,5]:

$$j / j_{\text{máx.}} = (t / t_{\text{máx.}}) \exp \left[-0.5 \left(t^2 / t_{\text{máx.}}^2 - 1 \right) \right] \quad \text{eq. 2.10}$$

$$j / j_{\text{máx.}} = (t / t_{\text{máx.}})^2 \exp \left[-0.67 \left(t^3 / t_{\text{máx.}}^3 - 1 \right) \right] \quad \text{eq. 2.11}$$

Na Figura 5.5.4 quanto mais demorado for o tempo do pré-pulso, mais as curvas distinguem-se uma da outra. Todavia, é também verificado que apenas a curva sem prévia aplicação do pré-pulso é a que está na zona das duas distinções teóricas. Isto será discutido, já que o modelo não tem incorporado a ação de outros efeitos, especialmente dependência difusional.

As hipóteses sugeridas para justificar as mudanças nos perfis dos transientes apresentados nas Figuras 5.5.3 e 5.5.4 são que, com o salto (pré-pulso) de potencial no sentido de E_1 (0,10 V) para E_2 (0,90 V) é que há em E_2 ativação de “potenciais” sítios e interconversão destes em núcleos de precursores fonte de oxigênio externo. Este processo pode ser do tipo instantâneo ou do tipo progressivo [6]. Assim, a distinção deveria ser resultado de um efeito do tempo no potencial E_2 , que é o que de fato se verifica na Figura 5.5.4. Com base em Abyeah-Fleischmann [6] a expansão dos precursores oxigenados em superfície é o que pode estar relacionado com a duração do tempo de pré-pulso.

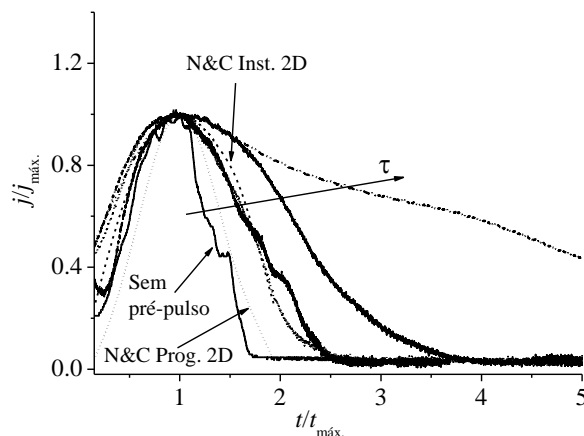


Figura 5.5.4: Tempos e densidades de correntes normalizadas, $t/t_{\text{máx.}}$ vs. $j/j_{\text{máx.}}$, relativos aos transientes apresentados na Figura 5.5.3.

Estabelecidas as condições para as experiências da Figura 5.5.3, podemos criar mais estratégias para testar a hipótese de que o mecanismo N&C é operante. Assim, partiremos para

verificar o efeito de um tempo de permanência em 0,90 V para diferentes valores de E_3 . A escolha do tempo em E_2 é baseada no fato de que a reprodutibilidade dos transientes de mais demorado tempo de curta polarização (em 0,90 V) é relativamente mais difícil do que os demais. Por isso foi escolhido o tempo 10 ms em E_2 , variando-se E_3 de 0,67 V até 0,83 V. Os resultados estão mostrados na Figura 5.5.5.

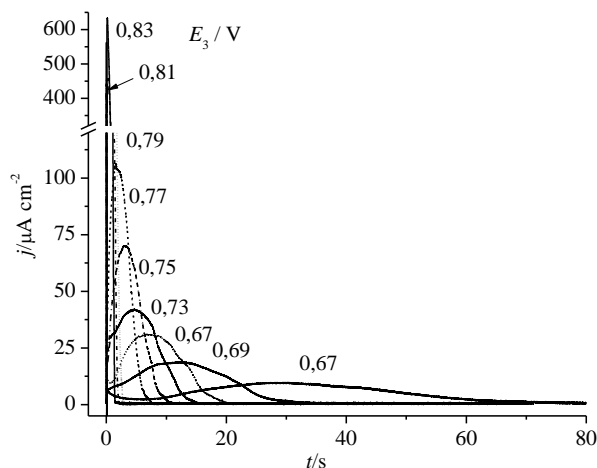


Figura 5.5.5: Cronoamperograma da oxidação de monocamada de CO sobre a Pt(111) em HClO_4 0,10 mol L^{-1} . Condições experimentais: potenciais de adsorção do CO 0,10 V; salto de potencial para 0,90 V durante 10 ms a partir do qual automaticamente o potencial saltava para um outro determinado potencial, indicado na figura. 18 minutos de desaeração da solução de trabalho e $T \cong 25$ °C.

Podemos ver que o pré-pulso induz uma redução em $t_{\text{máx.}}$ comparado ao $t_{\text{máx.}}$ da Figura 5.5.1. Isto significa que há um aumento na taxa da reação para valores de potenciais similares. Assim, dado que os valores dos tempos de pré-pulsos são os mesmos para todos os experimentos na Figura 5.5.5, podemos supor que todos os eventos que ocorrem modificando as formas dos transientes são decorrentes exclusivamente de eventos que ocorrem apenas em E_3 . Assim, o efeito na taxa da reação pode ser verificado na Figura 5.5.6(a,b) nas formas de E vs. $\log t_{\text{máx.}}$ e E vs. $\log j_{\text{máx.}}$, respectivamente.

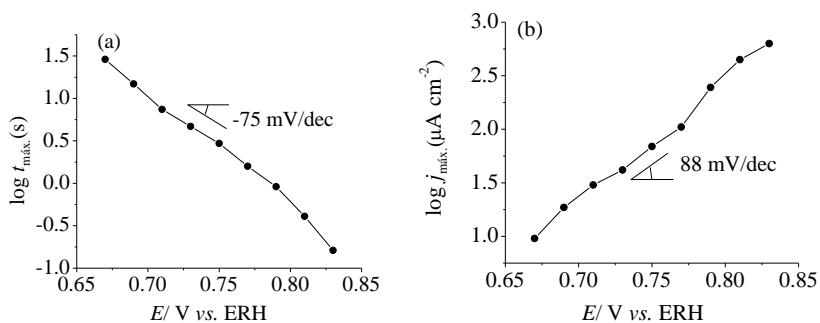


Figura 5.5.6: (a) - Dependência do deslocamento do tempo de máximo em função do potencial aplicado; (b) - Dependência do deslocamento do máximo da densidade de corrente em função do potencial aplicado. Dados relativos à Figura 5.5.5.

Podemos verificar que para potenciais entre $0,67 \text{ V} < E_3 < 0,83 \text{ V}$ não há perceptível mudanças na inclinação $dE/d\log t_{\text{máx}}$ que vale (negativo) $\sim 75 \text{ mV/dec}$ nem na inclinação $dE/d\log j_{\text{máx}}$ que, por sua vez, vale $\sim 88 \text{ mV/dec}$. Este valores de declives mostram que $|\partial(\log j_{\text{máx}})/\partial E| \neq |\partial(\log t_{\text{máx}})/\partial E|$.

Superfícies Pt(10 10 9) e Pt(554): duplos saltos de potenciais

Os procedimentos experimentais para aquisição do resultado mostrados na Figura 5.5.7(a) foram semelhantes aos empregados no caso da Figura 5.5.2(b), exceto que agora o potencial para a eletrooxidação do CO foi programado para ir para $0,65 \text{ V}$, porque as superfícies escalonadas apresentam maiores atividades eletrocatalíticas para a oxidação do CO do que a superfície Pt(111).

No primeiro salto no sentido de $E_1 \rightarrow E_2$ na Figura 5.5.7(a) há a produção de um pico de máximo que é ausente para a superfície Pt(111). Do mesmo modo como foi observado para a Figura 5.5.1(b), no segundo salto $E_1 \rightarrow E_2$ não há produção da queda exponencial de densidade de corrente. Para cada transiente na Figura 5.5.7(a) $\sigma^{\text{total}} \cong 410 \mu\text{C cm}^{-2}$. A Figura 5.5.7(b) é semelhante à Figura 5.5.7(a), exceto que agora o transiente sofreu interrupções sucessivas de potenciais no sentido $E_1 \rightarrow E_2 \rightarrow E_1 \dots$. Em nenhuma das ocasiões de saltos de $E_1 \rightarrow E_2$ se observou a queda de corrente, que parece ser típico do primeiro salto $E_1 \rightarrow E_2$ quando se parte de uma condição em $\theta_{\text{CO}} \cong \theta_{\text{CO}}^{\text{máx}}$.

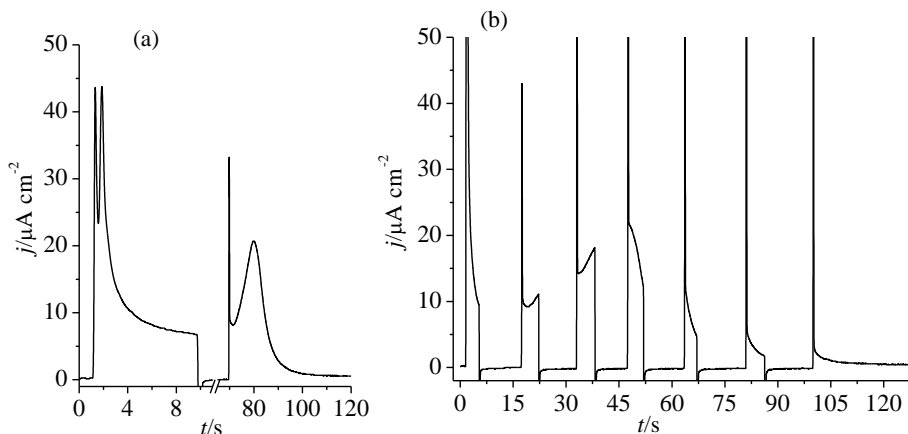


Figura 5.5.7: Cronoamperogramas relativos à eletrooxidação de monocamada de CO sobre a Pt(10 10 9) em HClO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Condições experimentais: (a) – formação da monocamada de CO em $0,10 \text{ V}$; salto para $0,65 \text{ V}$, onde permanecia durante $\sim 9 \text{ s}$, quando o potencial retornava para $0,10 \text{ V}$. Aí o potencial era mantido fixo durante 60 s , a partir de quando o potencial era saltado novamente para $0,65$ onde permanecia até que todo o restante da camada de CO fosse eletrooxidada; (b) – monocama de CO formada em $0,10 \text{ V}$, como sucessivos saltos para $0,65 \text{ V} \rightarrow 0,10 \text{ V} \rightarrow 0,65 \text{ V} \rightarrow \dots$, com intervalo de $\sim 10 \text{ s}$. 18 minutos de desaeração da solução de trabalho e $T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Destaca-se que apesar das sucessivas interrupções de potenciais para a Figura 5.5.7(b), se for eliminados tempos deste transiente em que o potencial permanece em 0,10 V e depois se o transiente na Figura 5.5.7(a) for sobreposto ao da Figura 5.5.7(b), não se observará alterações no padrão geral entre esses transientes. Isto é interessante porque irá servir de subsídio para se sustentar que não deve haver significativas mudanças estruturais que impliquem mudanças na cinética da reação. Essa mesma observação também se verifica quanto à Figura 5.5.2(a) e (b), que poderiam ser sobrepostas e os padrões das curvas seriam os mesmos, exceto que uma delas tem a interrupção de potencial e com isso teríamos que eliminar os tempos em 0,10 V.

Similar à Figura 5.5.7, a Figura 5.5.8 mostra o mesmo tipo de procedimento, mas agora para a superfície Pt(554). Assim, descontando-se os tempos em 0,10 V para a Figura 5.5.8(b) e em seguida o transiente (a) fosse sobreposto ao transiente (b) não se observaria mudanças significativas no perfil geral do transiente. Isto foi observado para todas as superfícies escalonadas utilizadas aqui.

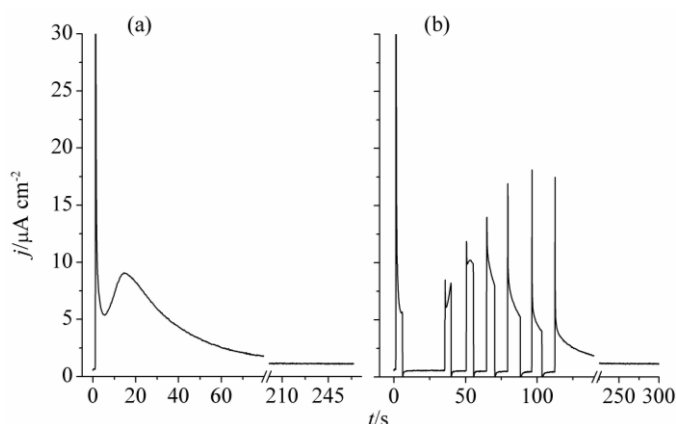


Figura 5.5.8: Cronoamperogramas relativos à eletrooxidação de monocamada de CO sobre a Pt(554) em HClO_4 0,10 mol L^{-1} . Condições experimentais: (a) – formação da monocamada de CO em 0,10 V; salto para 0,60 V, onde permanecia até que a camada de CO fosse eletrooxidada. (b) – monocama de CO formada em 0,10 V, como sucessivos saltos para 0,60 V \rightarrow 0,10 V \rightarrow 0,60 V \rightarrow ..., com intervalo de ~ 10 s. Solução desaerada durante 18 minutos e $T \cong 25$ °C.

Para verificar se a ausência da queda exponencial de corrente nos segundos saltos no sentido de $E_1 \rightarrow E_2$ está relacionada com o grau de recobrimento máximo, a Figura 5.5.9 apresenta uma experiência repetida da Figura 5.5.8(a). Entretanto, durante o tempo de espera no potencial 0,10 V de volta da polarização em E_2 ($E_2 \rightarrow E_1$), CO foi re-injetado na solução bem próximo do menisco para que os sítios desocupados durante o primeiro salto pudessem ser re-ocupados. Depois de purgada a solução durante 18 minutos, foi aplicado o salto $E_1 \rightarrow E_2$.

O transiente do primeiro salto $E_1 \rightarrow E_2$ está mostrado na Figura 5.5.9(a) e o transiente correspondente ao segundo salto $E_1 \rightarrow E_2$ está mostrado na Figura 5.5.9(b). A carga total do transiente na Figura 5.5.9(a) é $\sigma^{\text{total}} \cong 90 \mu\text{C cm}^{-2}$ e a do transiente na Figura 5.5.9(b) é $\sigma^{\text{total}} \cong 401 \mu\text{C cm}^{-2}$. O valor da soma das duas cargas é maior do que o valor da carga de uma monocamada de CO, que é cerca de $410 \mu\text{C cm}^{-2}$, indicando que houve re-ocupação dos sítios desbloqueados durante o primeiro salto no sentido de $E_1 \rightarrow E_2$.

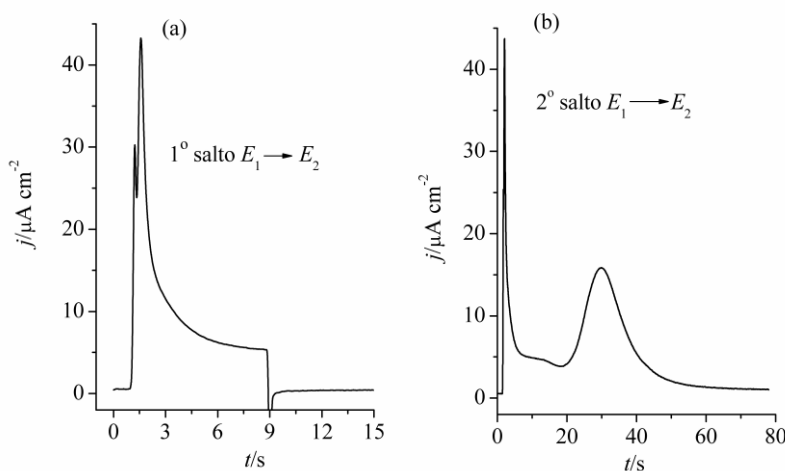


Figura 5.5.9: Cronoamperogramas relativos à eletrooxidação de monocamada de CO/Pt(10 10 9) em HClO_4 0,10 mol L^{-1} , com o potencial de formação da camada de CO fixado em 0,10 V: (a) - salto de 0,10 para 0,65 V, onde permanecia por 8 s e retorna para 0,10 V; (b) - com o eletrodo polarizado em 0,10 V, CO foi re-injetado na solução e após a remoção do excesso da solução, purgada com N_2 por 18 minutos, foi aplicado um salto de potencial para 0,65 V, onde o potencial permanecia fixado até que toda a monocamada do CO fosse eletrooxidada. 18 minutos de desaeração da solução de trabalho e $T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A re-formação da monocamada de CO após a perda parcial dela por eletrooxidação sugere que mesmo que haja relaxação da camada remanescente, ela não oferece condições de impedimento para que mais moléculas de CO sejam re-adsorvam-se na superfície parcialmente ocupada. Por fim, com a re-injeção de molécula de CO, a queda exponencial de corrente volta a aparecer. Mas, não há uma relação da presença dessa queda de corrente com CO da pré-oxidação, porque essa queda de corrente também se observa para a superfície Pt(111) e nessa superfície não foi observada a pré-oxidação. Com isto, são hipóteses que de imediato se pode ir eliminando com relação à superfície Pt(111). Daí o interesse de se testar essa hipótese em uma superfície escalonada e não para a superfície Pt(111).

E se durante o salto no sentido de $E_1 \rightarrow E_2$ se o recobrimento em E_1 não for $\theta_{\text{CO}}^{\text{máx.}}$, o que ocorreria com a queda exponencial de densidade de corrente? Para isso foi planejado experiências com recobrimentos parciais de CO na superfície Pt(10 10 9). Serão mostrados apenas os

resultados para a superfície Pt(10 10 9) na Figura 5.5.10, já que os resultados para outras superfícies escalonadas são similares.

Recobrimentos parciais de CO foram obtidos a partir do controle do tempo de fluxo do CO na solução. Assim, depois de um determinado tempo de exposição do CO, o monocrital foi mergulhado para a parte mais profunda da célula, enquanto que a solução era desaerada. Como se pode ver, para baixos e altos graus de recobrimentos, há a produção da queda exponencial de densidade de corrente. Quando o grau de recobrimento do CO aumenta, passam a aparecer dois estágios da eletrooxidação: um que inclui a queda exponencial de densidade de corrente e a plataforma; outro depois da plataforma, que dá origem a um pico mais simétrico e melhor definido na medida em que o grau de recobrimento aumenta.

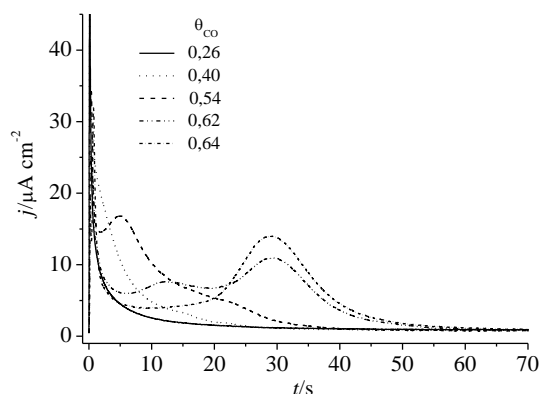


Figura 5.5.10: Cronoamperogramas relativos à eletrooxidação de sub-monocamada de CO sobre a Pt(10 10 9) em HClO_4 0,10 mol L^{-1} , formada a monocamada de CO com o potencial fixado em 0,10 V. Oxidação do CO em 0,65 V. Os graus de recobrimentos por CO estão indicados na figura. 18 minutos de desaeração da solução de trabalho e $T \cong 25$ °C.

Sobre o mecanismo de stripping da eletrooxidação do CO

Como já foi frizado aqui, o pré-pulso teria a função de ativar a formação de núcleos de precursores fonte de oxigênio externo, numa velocidade mais elevada do que ocorria em E_3 , já que $E_2 > E_3$. Assim, mais prolongada demora do tempo (τ) em E_2 teria a função de permitir maior expansão lateral desses núcleos, com isto permitindo que em E_3 ocorresse um aumento na taxa da reação. Então, a princípio vale fazer alguns comentários a respeito da espécie fonte de oxigênio.

Como se pode verificar na Figura 5.1.1(a), o potencial de início da eletrooxidação do CO tem início em potenciais compreendido na região da dupla camada elétrica, onde aparentemente não estariam ocorrendo processos faradaicos. Mas, à medida que se introduz defeitos na superfície Pt(111), a Figura 5.5.1 mostra que o potencial de ignição para a eletrooxidação do CO se torna ainda menos positivo. Daí que, mesmo com a ausência de dados na literatura reportados

para o estudo da formação de óxido nas superfícies escalonadas, a análise do que se pretende fazer aqui pode ser análoga ao que se passa em um policristal.

Cosiderando o modelo de dupla camada de Helmholtz e considerando o conceito de p.c.t.z., o que se extrai da Figura 3.7 é que em potenciais mais positivos do que o p.c.t.z. a platina apresenta um excesso de carga positiva. Para Pt(poli.), através de dados de nanobalança de cristal de quartzo, Jerkiewicz *et al.* [7] sugeriu que a presença de carga positiva permite que as moléculas de água sejam atraídas através dos átomos de oxigênio, mas sem que haja transferência total de carga ($\text{H}_2\text{O}^\delta - \text{Pt}^{\delta+}$). Isto, segundo estes autores, é suficiente para justificar a acusação de uma importante variação de massa (δm) de $\sim 6,7 \text{ ng cm}^{-2}$ na curva experimental na região entre o p.c.t.z. ($\sim 0,27 \text{ V vs. ERH}$ para platina policristalina) e $\sim 0,80 \text{ V vs. ERH}$, como está mostrado na Figura 5.5.11. Daí que a questão intrigante sobre o precursor fonte de oxigênio pode ser explicada com a utilização da sugestão de Jerkiewicz *et al.* [7] uma vez que os voltamogramas não acusam a ocorrência de processos interfaciais faradaicos nessa região. Assim, se há adsorção da água e não há transferência de carga na região de potenciais em que há oxidação do CO, é porque não deve ser o grupo OH_{ads} o precursor fonte de oxigênio externo. Entretanto, desde que para que haja a formação do CO_2 há ocorrer a oxidação da água, outra possibilidade seria considerar que a oxidação da água se tornaria mais favorável na presença de CO_{ads} . Assim, uma estrutura de água em interação com a superfície eletrificada seria mais plausível de consideração do que propriamente o grupo OH_{ads} .

Como base no que foi dito no parágrafo anterior e considerando como hipótese que $0,69 \text{ V}$, isto é, que E_3 não é um valor de potencial muito baixo para permitir a completa redução de núcleos de precursores oxigenado formados durante o pré-pulso em E_2 , é que se pode racionalizar o que pode está se passando nos transientes da Figura 5.5.3. Assim, o aumento de E_3 na Figura 5.5.5 teria a função de permitir que colisões entre periferias de ilhas de CO_{ads} e núcleos de precursores oxigenados ocorressem com frequências mais elevadas. Entretanto, a possibilidade de dissolução, em potenciais mais negativos, de parte da população dos núcleos formados durante o pré-pulso tem sido considerada por Abyaneh, especialmente em [8]. Vale ressaltar que assim como Harrington *et al.* [9], Jerkiewicz *et al.* [7] sugeriam que o processo de formação de óxido não envolve o OH_{ads} como intermediário e que acima de $0,85 \text{ V}$ há a formação de óxido PtO, que caminha em direção de um processo 3D, mas para Pt(111) não há sinais de formação de óxidos em potenciais abaixo de $0,90 \text{ V}$.

Outro ponto que merece destaque é quanto aos desvios, em relação aos modelos instantâneo/progressivo apresentados na Figura 5.5.4. O modelo imbutido nas equações 5.13 e 5.14 foram desenvolvidos considerando os núcleos como hemisferóides e, como ressalta Abyaneh em [10], a diferença entre modelos que considera morfologias específicas, como os hemisferóides e cones circulares, diferem entre si por uma ordem de 3. No presente caso isto implica em uma dificuldade adicional na escolha de um modelo específico ou que seja mais específico.

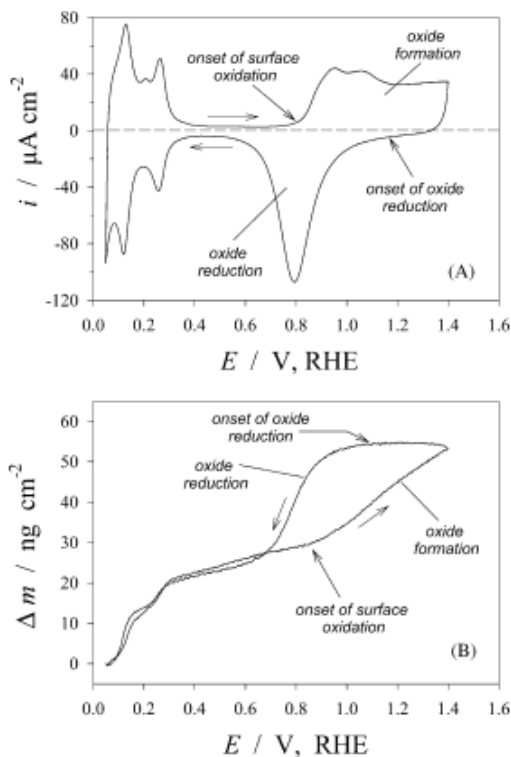


Figura 5.5.11: Voltamograma cíclico e voltamassagrama (ΔE vs. j) cíclico da platina policristalina em H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura $0,05 \text{ V s}^{-1}$ e $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Dados extraídos da referência [8].

Como se ver, desde que sejam subtraídos os lapsos $j \rightarrow 0$ devido às interrupções de potenciais para $0,10 \text{ V}$, os transientes 5.5.7(a,b); 5.5.8(a,b) apresentam os mesmos perfis. Este fato remete diretamente a duas questões: (1) à distribuição dos reagentes na superfície e (2) à velocidade com que os precursores fonte de oxigênio são formados. Como análise da questão (1), propomos aqui que se durante os saltos de potenciais no sentido de $E_1 \rightarrow E_2 \rightarrow E_1 \dots \rightarrow E_2$ se em E_2 a reação se processa como se não houvesse interrupção de potencial é porque não deve haver mudanças na padão de distribuição e contato entre os reagentes, uma vez que as reações em superfície têm a cinética marcada na dependência da distribuição dos reagentes em superfície.

Assim, propomos ainda que se há ilhas de CO_{ads} , essas ilhas não são dissipadas nos potenciais de oxidação do CO e que, portanto, não há fuga de moléculas de CO pelas periferias das ilhas.

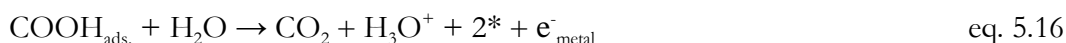
Quanto à segunda questão, propomos que quando ocorre o salto de potenciais no sentido de $E_1 \rightarrow E_2$ a reação que fornece os precursores fonte de oxigênio deve ocorrer tão rapidamente que não permite que haja alterações internas nas ilhas das moléculas do CO remanentes adsorvidas. Assim, em vez de CO_{ads} dirigir-se às ilhas de precursores oxigenados, como é proposto por Koper *et al.* [11], propomos aqui que, em resposta a aplicação do sobrepotencial (salto $E_1 \rightarrow E_2$) é o intermediário fonte de oxigênio que se dirige “instantaneamente” até as ilhas de CO_{ads} remanente. Entretanto, o termo dirigir-se não significa difundir-se, pelas seguintes razões: (a) porque o precursor fonte de oxigênio é a água interfacial, por isso as moléculas da água rondam sobre a camada de CO, assim como os sítios livres na superfície. O precursor poderia ser formado a uma velocidade que é a de inversão e alinhamento dos planos dos dipolos das moléculas da água (já que há alteração em extremos de potenciais). (b) se implicasse em difusão, os transientes com sucessivas interrupções de potenciais não apresentaria os mesmo perfis. De um ponto vista microscópico, se houvesse difusão do CO, isto afetaria drasticamente as frentes de colisões de ilhas de CO_{ads} e núcleos de precursores fonte de oxigênio externo. De outra maneira, se houvesse difusão do CO em E_2 ou em E_1 , quando se realizasse um novo salto de potenciais no sentido de $E_1 \rightarrow E_2$ a cinética da oxidação do CO mudaria completamente, por conta de mudanças na distribuição dos reagentes. Assim, na região de hidrogênio o impedimento da difusão deve-se provavelmente à formação de ilhas impingidas pelo H_{ads} ; em altos potenciais o impedimento para a difusão do CO em superfície deve-se à compressão impingida pela estrutura do precursor fonte de oxigênio externo.

De fato a cinética da reação muda, mas muda à medida que $\theta_{\text{CO}}^{\text{total}}$ é consumido. Isto está em favor que a reação se propaga pelas periferias das ilhas de CO, de maneira que quando se realiza um novo salto $E_1 \rightarrow E_2$ a reação se re-inicia no mesmo ponto de parada com as ‘mesmas’ ilhas, porque a reação que permite que os reagentes cheguem até essas ilhas é uma reação que está em quase-equilíbrio em altos potenciais.

Aspecto global dos passos da eletrooxidação do CO

Segundo Anderson *et al.* [12], a estrutura do precursor fonte de oxigênio para formação do CO_2 mais provável é a água adsorvida. Uma estrutura de água ativada $(\text{H}_2\text{O})_{\text{atv., ads.}}$ foi sugerida originalmente por Gilman [13]. Como já foi discutido neste trabalho, o comportamento

potenciodinâmico dos monocristais Pt(S)-[$n-1(111)\times(110)$], com n entre 26 e 6 (e outras superfícies escalonadas do mesmo metal também), não mostram sinais de processos faradaicos na região entre 0,37 a 0,60 V. Isto é um forte indicativo que OH_{ads} não deve ser o precursor fonte de oxigênio externo para a formação de CO_2 . Mas na negativa, essa espécie deveria apresentar-se em uma quantidade muito baixa, como sugerido por Marichev [14] e isso pode ser notado a partir da análise das curvas carga *vs.* potencial na Figura 3.6. Todavia, os resultados na Figura 5.5.1 mostram que a oxidação do CO começa logo no começo do fim da chamada região de hidrogênio. Assim, OH_{ads} não deve ser o intermediário predominante fonte de oxigênio externo, já que nesse ponto a quantidade de OH_{ads} é mais baixa ainda. Assim sendo, propomos que o intermediário oxigenado deve ser alguma espécie de água ativada adsorvida. Com base nisso, pode-se escrever os seguintes passos, que não difere essencialmente do modelo proposto por Anderson *et al.* [12]:



Assim, água adsorvidas nas proximidades de sítios ocupadas com $\text{CO}_{\text{ads.}}$ responde pela eletrooxidação do CO em baixos potenciais. Um diagrama esquemático da imaginação para essas reações é mostrado na Figura 5.5.12, abaixo:

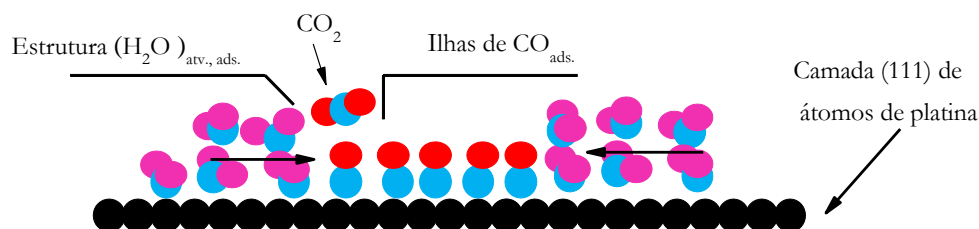


Figura 5.5.12: Modelos esquemáticos (imaginário) para a estrutura de contato entre reagentes na reação de formação de CO_2 . A seta indica a frente de colisão; as espécies químicas estão indicadas na própria figura, podendo ser distinguidas pelas diferentes cores.

Propomos aqui que as colisões entre reagentes se dá entre $\text{CO}_{\text{ads.}}$ pelas bordas das ilhas dessas espécies e entre a estrutura de água ativada adsorvida. As razões porque deve ser pelas bordas das ilhas foi discutido no último tópico. Mas, por duas razões experimentais sugerimos que seja a água ativada: (1) porque nas curvas experimentais de nanobalança de cristal de quartzo se acusa o incremento de massa na região da dupla camada elétrica sem que estejam ocorrendo processos faradaicos e as variações de massas ($\sim 6,7 \text{ ng cm}^{-2}$) são incompatíveis com a massa do hidróxido OH; enquanto que as curvas voltamétricas mostram que não há processos faradaicos

nessa mesma região de potenciais; (2) porque a estimativa de equilíbrio para a formação de OH_{ads} na região de potenciais da pré-oxidação, sugere valores muito baixos para essa espécie [14,15]. O fato de não haver produção de eventos faradaicos com deposição de espécie química sugerido pela técnica de nanobalança de cristal de quartzo é uma evidência indireta que a água adsorvida deve ser a espécie em contato com as moléculas de CO adsorvidas. Essa questão não tem sido explorada na literatura.

De acordo com Bockris *et al.* [16] acima do p.c.t.z., a distribuição de molécula de água com o oxigênio mais próximo do metal eletrificado (com excesso de carga positiva) é uma função do potencial do eletrodo. Espera-se que esse processo responda de forma mais eficiente à medida que o potencial do eletrodo é tornado mais positivo. Dessa maneira, pode-se justificar que a reação que fornece o precursor fonte de oxigênio é muito rápida devido à “imedida” inversão dos dipolos da água em resposta à alteração no potencial do eletrodo. Este deve ser o caminho para a formação do precursor água ativada.

O impedimento lateral para a difusão por conta de uma provável estrutura de precursor oxigenado, que propomos aqui, não tem aparente relação com as idéias de Iwasita *et al.* [17]. Segundo Iwasita *et al.*, em potenciais mais positivos do que 0,60 V *vs.* ERH, sobre a camada de CO há uma estrutura de água interfacial na forma quase gelo (*ice-like*) que atua como veneno catalítico para a eletrooxidação do CO. A evidência dessa estrutura de água foi postulada a partir da análise da baixa frequência de deformação angular da molécula da água nessa região de potenciais. Por outro lado, propomos a ‘existência’ de uma estrutura de água, lateralmente às ilhas de CO, cujas razões já foram descritas.

Considerações finais

Os experimentos de saltos potenciostáticos para a eletrooxidação de monocamada parcial de CO podem ser descritas com base no modelo de nucleação e crescimento. A estrutura de água que fornece oxigênio para oxidação do CO_{ads} é formada em uma reação muito rápida e essa estrutura de precursores oxigenados impede que as moléculas de CO_{ads} difundam na superfície. Isto implica que no potencial de oxidação do CO as ilhas desta molécula não são dissipadas. Esta interpretação é derivada do fato que transientes com interrupções sucessivas de potenciais não diferem dos transientes sem interrupções.

6. Pontuais destaques de contribuições do presente estudo para a compreensão da eletrocatalise da oxidação do CO

a) **Sobre a adsorção do CO:** quantitativamente mostramos que o preenchimento das superfícies escalonadas com CO sob condições eletroquímicas, ocorre sem preferência de sítios, rondômica, mas que para recobrimento por CO acima de aproximadamente 0,35, as interações laterais afetam as taxas de ocupações dos sítios quinas e terraças;

b) **Sobre a liberação de sítios durante a eletrooxidação do CO:** quantitativamente mostramos que a eletrooxidação do CO ocorre sem liberação preferencial de sítios. Assim, para as superfícies escalonadas, os sítios quinas são liberados na mesma proporção do que os sítios terraças;

c) **Sobre a mobilidade do CO adsorvido:** é possível que a liberação de sítios ocorra com a interconversão de forma de CO adsorvidos inclinados, em formas ponte. Entretanto, a análise deste problema não leva a completa exclusão da interferência vinda de acoplamento dipolo-dipolo na intersidade de banda integrada;

d) **Sobre a pré-oxidação do CO:** identificamos 4 condições experimentais que precisam ser satisfeita para a reprodutibilidade da pré-oxidação, que são: (1) excesso de CO dissolvido; (2) saturação da superfície por CO; (3) presença de quinas na superfície de substrato catalítico; (4) potenciais de adsorção menos positivos do que os potenciais de cargas totais zeros do metal sem CO. Foi ferificado que essas variáveis não atuam de forma independente sugerios que a pré-oxidação não tem relação com a difusão do CO em superfície;

e) **Sobre o intermediário da água:** propomos que a interação da água com a interface eletrificada deve ser a principal causa da não difusividade do CO adsorvido. Sugerimos ainda que estrutura dessa água responsável pela não difusividade do CO em superfície é formada em uma reação muito rápida e não deve ser o grupo OH adsorvido.

Referências bibliográficas

Capítulo 1

- [1] Kunimatsu, K.; Seki, H.; Golden, W. G.; Gordon, J. G.; Philpott, M. R. Carbon monoxide adsorption on a platinum electrode studied by polarization-modulated FT-IR reflection-absorption spectroscopy. 2. CO adsorbed at a potential in the hydrogen region and its oxidation in acids. **Langmuir**, v. 2, p. 464-468, 1986.
- [2] Couto, A.; Pérez, M. C.; Rincón, A.; Gutiérrez, C. Necessity of CO-free Pt sites for the electrooxidation at low potentials of dissolved CO on polycrystalline Pt. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 19538-19544, 1996.
- [3] Cuesta, A.; Couto, A.; Rincón, A.; Pérez, M. C.; López-Cudero, A.; Gutiérrez, C. Potential dependence of the saturation CO coverage of Pt electrodes: the origin of the pre-peak in CO-stripping voltammograms. Part 3: Pt(poly). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 586, p. 184-195, 2006.
- [4] López-Cudero, A.; Cuesta, A.; Gutiérrez, C. Potential dependence of the saturation CO coverage of Pt electrodes: the origin of the pre-peak in CO-stripping voltammograms. Part 1: Pt(111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 579, p. 1-12, 2005.
- [5] López-Cudero, A.; Cuesta, A.; Gutiérrez, C. Potential dependence of the saturation CO coverage of Pt electrodes: the origin of the pre-peak in CO-stripping voltammograms. Part 2: Pt(100). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 586, p. 204-216, 2006.
- [6] Santos, E.; Leiva, E. P. M.; Vielstich, W. CO adsorbate on Pt(111) single crystal surface. **Electrochimica Acta**, v. 36, p. 555-561, 1991.
- [7] Marković, N. M.; Grgur, B. N.; Lucas, C. A.; Ross, P. N. Electrooxidation of CO and H₂/CO mixtures on Pt(111) in acid solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 487-495, 1999.
- [8] Wieckowski, A.; Rubel, M.; Gutiérrez, C. Reative sites in bulk carbon monoxide electro-oxidation on oxide-free platinum(111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 382, p. 97-101, 1995.
- [9] Batista, E. A.; Iwasita, T.; Vielstich, W. Mechanism of stationary bulk CO oxidation on Pt(111) electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 14216-14222, 2004.
- [10] Akemann, W. e Friedrich, K. A.; Stimming, U. Potential-dependence of CO adlayer structures on Pt(111) electrodes in acid solution: evidence for a site selective charge transfer. **Journal of Chemical Physics**, v. 113, p. 6864-6874, 2000.
- [11] Kitamura, F.; Takahashi, M.; Ito, M. Carbon monoxide adsorption on platinum (111) single crystal electrode surface study by infrared reflection-absorption spectroscopy. **Surface Science**, v. 223, p. 493-508, 1989.

- [12] Orts, J. M.; Fernández-Vega, A.; Feliu, M. J.; Aldaz, A. Electrochemical behaviour of CO layers formed by solution dosing at open circuit on Pt(111): voltammetric determination of CO coverages at full hydrogen adsorption blocking in various acid media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 327, p. 261-278, 1992.
- [13] Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullón, J.; Campiña, J. M.; Herrero, E.; Aldaz, A.; Feliu, M. J. CO monolayer oxidation on stepped Pt(S) [(n-1)(100)×(110)] surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 4459-4466, 2009.
- [14] Marković, N. M.; Schmidt, T. J.; Grgur, B. N.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J.; Ross, P. N. Effect of temperature on surface processes at the Pt(111)-liquid interface. Hydrogen adsorption, oxide formation, and CO oxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 8568-8577, 1999.
- [15] Ertl, G.; Neumann, M.; Streit, K. M. Chemisorption of CO on the Pt(111) surface. **Surface Science**, v. 64, p. 393-410, 1977.
- [16] Marković, N. M.; Ross Jr., P. N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. **Surface Science Reports**, v. 45, p. 117-229, 2002.
- [17] Housmans, T. H. M.; Koper, M. T. M. CO oxidation on stepped Rh[n(111)×(111)] single crystal electrodes: a chronoamperometric study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 575, p. 39-51, 2005.
- [18] Lebedeva, N. P.; Koper, M. T. M.; Feliu, J. M.; van Santen, R. A. Role of crystalline defects in electrocatalysis: mechanism and kinetics of CO adlayer oxidation on stepped platinum electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 12938-12947, 2002.
- [19] Lebedeva, N. P.; Rodes, A.; Feliu, J. M.; Koper, M. T. M.; van Santen, R. A. Role of crystalline defects in electrocatalysis: CO adsorption and oxidation on stepped platinum electrodes as studied by in situ infrared spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 9863-9872, 2002.
- [20] Lebedeva, N. P.; Koper, M. T. M.; Feliu, J. M.; van Santen, R. A. Mechanism and kinetics of the electrochemical CO adlayer oxidation on Pt(111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 524-525, p. 242-251, 2002.
- [21] Lopez-Cudero, Cuesta, A.; Gutierrez, C. The effect of chloride on the electrooxidation of adsorbed CO on polycrystalline platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 548, p. 109-119, 2003.
- [22] Samjeské, G.; Komatsu, K. I.; Osawa, M. Dynamics of CO oxidation on a polycrystalline platinum electrode: a time-resolved infrared study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 10222-10228, 2009.
- [23] Yoshimi, K.; Song, M. B.; Ito, M. Carbon monoxide oxidation on a Pt(111) electrode studied by in-situ IRAS and STM: coadsorption of CO with water on Pt(111). **Surface Science**, v. 368, p. 389-395, 1996.

- [24] Jung, C.; Kim, J.; Rhee, C. K. Electrochemical scanning tunneling microscopic observation of the pre-oxidation process of CO on Pt(111) electrode surface. **Langmuir**, v. 23, p. 9495-9500, 2007.
- [25] Grantscharova-Anderson, E.; Anderson, A. B. The prewave in CO oxidation over roughened and Sn alloyed Pt surfaces: possible structure and electronic causes. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 4543-4550, 1999.
- [26] Seebauer, E. G.; Allen, C. E. Estimating surface diffusion coefficients. **Progress in Surface Science**, v. 49, p. 265-330, 1995.

Capítulo 3

- [1] Lang, B.; Joyner, R. W.; Somorjai, G. A. Low energy electron diffraction studies of high index crystal surfaces of platinum. **Surface Science**, v. 30, p. 440-453, 1972.
- [2] Surface explorer. Version 2, 1991. Produzido por Hermann, K. Disponível em: <http://w3.rz-berlin.mpg.de/~rammer/surfexp_prod/SXinput.html>. Acesso em 20 jan. 2009.
- [3] Bechstedt, F. Symmetry. In: Principles of Surface Physics. Berlin: Springer, 2003, volume único, p. 1-44.
- [4] Wood, E. Vocabulary of surface crystallography. **Journal of Applied Physics**, v. 35, p. 1306-1312, 1964.
- [5] Eisenberg, R.; Resnick, R. Sólidos: condutores e semicondutores. In: Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas. Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda & Editora Campus, 1979, volume único, p. 561-606.
- [6] Trasatti, S. The electrode potential. In: Bockris, J.O'M.; Conway, B.E.; Yeager, E. (Eds.). **Comprehensive treatise of electrochemistry: the double layer**. Inglaterra: Plenum Press, 1984, v. 1, p. 45-81.
- [7] Kittel, C. O gás de Fermi. In: Introdução à física do estado sólido. Rio de Janeiro: LTC, 2006, v. 2, p. 114-137L.
- [8] Somorjai, G. A. Introduction to surface chemistry and catalysis. New York: Wiley, 1994, 840 p.
- [9] (a) Ruban, A.; Hammer, B.; Stoltze, P.; Skriver, H. L.; Nørskov, J. K. Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 115, p. 421-429, 1997; (b) Hammer, B.; Nielsen, O. H.; Nørskov, J. K. Structure sensitivity in adsorption: CO interaction with stepped and reconstructed Pt surface. **Catalysis Letters**, v. 46, p. 31-35, 1997.
- [10] Petrii, O. A.; Nazmutdinov, R. R.; Bronshtein, M. D.; Tsirlina, G. A. Life of the Tafel equation: current understanding and prospects for the second century. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 3493-3504, 2007.

- [11] Bockris, J. O' M. A primer on electrocatalysis. **Journal Serbian Chemical Society**, v. 70, p. 475-487, 2005.
- [12] Gileadi, E.; Kirowa-Eisner, E.; Penciner, J. Electrode kinetics. In: Interfacial electrochemistry. Canadá: Addison-Wesley Publishing Compay, 1975, volume único, p. 43-60.
- [13] (a) Parsons, R. Effect of electrode material on the product of a branched electrochemical reaction. **Discussions of the Faraday Society**, v. 45, p. 40-51, 1968; (b) Parsons, R. Electrocatalysis and nature of electrode. **Surface Science**, v. 18, p. 28-43, 1969.
- [14] Mantz, A. W.; Maillard, J. P.; Roh, W. B.; Rao, K. N. Ground-state molecular-constants of $^{12}\text{C}-^{16}\text{O}$. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 57, p. 155-159, 1975.
- [15] Chang, S. C.; Weaver, M. J. Coverage and potential-dependent binding geometries of carbon monoxide at ordered low-index platinum and rhodium aqueous interfaces: comparisons with adsorption in corresponding metal-vacuum environments. **Surface Science**, v. 238, p. 142-162, 1990.
- [16] Os dados experimentais em solução de HClO_4 constam como restados, na presente Tese; os dados em meio alcalino foram realizados com CO em solução e não constam aqui. Se comparar os dados reportados com os da referência 11, observar-se-á que há uma grande diferença entre os valores de frequências para um mesmo tipo de superfície, supostamente nas mesmas condições experimentais. Diferenças como essas reforçam ainda mais a necessidade que se leve em conta a história das condições iniciais do experimento. Recentemente Jung *et al.* [Jung, C.; Kim, J.; Rhee, C. K. Electrochemical scanning tunneling microscopic observation of the preoxidation process of CO on Pt(111) electrode surface. **Langmuir**, v. 23, p. 9495-9500, 2007] mostraram que a simples forma como o excesso de CO é removido da solução, é crucial para a obtenção de um determinado padrão de estrutura de CO na superfície. Há duas maneiras como se pode remover o excesso de CO da solução: uma é borbulhando na solução um gás inerte. Esta é a maneira mais usual nesses tipos de experiências; outra é fazendo progressiva substituição do eletrólito contendo o CO dissolvido, por outra solução desaerada.
- [17] Akemann, W.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. Potential-dependence of CO adlayer structures on Pt(111) electrodes in acid solution: evidence for a site selective charge transfer. **Journal of Chemical Physics**, v. 113, p. 6864-6874, 2000.
- [18] Hall, M. B.; Fenske, R. F. Force constants and the electronic structure of carbonyl groups. d6 carbonyl halides and dihalides. **Inorganic Chemistry**, v. 11, p. 1619-1624, 1972.
- [19] Blyholder, G. Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide. **Journal of Physical Chemistry**, v. 68, p. 2772-2777, 1964.
- [20] Moskovits, M.; Hulse, J. E. Frequency shifts in the spectra of molecules adsorbed on metals, with emphasis on the infrared spectrum of adsorbed CO. **Surface Science**, v. 78, p. 397-419, 1978.
- [21] Mahan, G. D.; Lucas, A. A. Collectives vibrational modes of adsorbed CO. **Journal of Chemical Physics**, v. 68, p. 1344-1348, 1978.

- [22] Leibsle, F.M.; Sorbello, R. S.; Greenler, R. G. Coupled harmonic oscillator modes of carbon monoxide adsorbed on stepped, platinum surface. **Surface Science**, v. 179, p. 101-118, 1987.
- [23] Persson, B. N. J.; Liebsch, A. Collectives vibrational modes of isotopic mixtures of CO on Cu(111) and Cu(001). **Surface Science**, v. 110, p. 356-368, 1981.
- [24] Perssons, B. N. J.; Ryberg, R. Vibrational interaction between adsorbed on a metal surface: the dipole-dipole interaction. **Physical Review B**, v. 24, p. 6954-6970, 1981.
- [25] Severson, M. W.; Stuhlmann, C.; Vellegas, I.; Weaver, M. J. Dipole-dipole coupling effects upon infrared spectroscopy of compressed electrochemical adlayers: Application to the Pt(111)/CO system. **Journal of Chemical Physics**, v. 103, p. 9832-9843, 1995.
- [26] Ueba, H. Vibrational line shapes of adsorbates on solid surfaces. **Progress in Surface Science**, v. 22, p. 181-321, 1986.
- [27] Weaver, M. J. Electrostatic-field effects on adsorbate bonding and structure at metal surfaces: parallels between electrochemical and vacuum systems. **Applied Surface Science**, v. 67, p. 147-159, 1993.
- [28] Iwasita, T.; Nart, F. C. In situ infrared spectroscopy at electrochemical interfaces. **Progress in Surface Science**, v. 55, p. 271-340, 1997.
- [29] Kizhakevariam, N.; Villegas, I.; Weaver, M. J. Model electrochemical interfaces in ultra-high vacuum: solvent-induced surface potential profiles on Pt(111) from work-function measurements and infrared Stark effects. **Surface Science**, v. 336, p. 37-54, 1995.
- [30] Lambert, D. K. Stark effect of adsorbate vibrational. **Solid State Communications**, v. 51, p. 297-2300, 1984.
- [31] Lambert, D. K. Observation of the first-order Stark effect of Co on Ni(110). **Physical Review Letters**, v. 50, p. 2106-2109, 1983.
- [32] Lambert, D. K. Vibrational Stark effect of adsorbates at electrochemical interfaces. **Electrochimica Acta**, v. 41, p. 623-630, 1996.
- [33] Zou, S.; Weaver, M. J. Potential-dependent metal-adsorbate stretching frequencies for carbon monoxide on transition-metal electrodes: chemical bonding versus electrostatic field effects. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 4237-4242, 1996.
- [34] Head-Gordon, M.; Tully, J. C. Electric-field effects on chemisorption and vibrational-relaxation of CO on Cu(100). **Chemical Physics**, v. 175, p. 37-51, 1993.
- [35] Condon, E.U. Production of infrared spectra with electric fields. **Physical Review**, v. 41, p. 759-762, 1932.
- [36] Lambert, D. K. Electroreflectance vibrational spectroscopy: a new surface analysis technique using diode lasers. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 30, p. 59-64, 1983.

- [37] Furuya, M.; Motoo, S.; Kunimatsu, K. Vibrational spectroscopy on platinum single-crystal electrodes part I: in situ infrared spectroscopic studies of the adsorption and oxidation of CO on Pt(111) in sulphuric acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 239, p. 347-360, 1988.
- [38] Kunimatsu, K.; Seki, H.; Golden, W. G.; Gordon, J. G.; Philpott, M. R. Electrode/electrolyte interphase study using polarization modulated FTIR reflection-absorption spectroscopy. **Surface Science**, v. 158, p. 596-608, 1985.
- [39] Golden, W. G.; Kunimatsu, K.; Seki, H. Application of polarization-modulated Fourier transform infrared reflection-absorption spectroscopy to the study of carbon monoxide adsorption and oxidation of a smooth platinum electrode. **Journal of Physical Chemistry**, v. 88, p. 1275-1277, 1984.
- [40] Bockris, J. O' M.; Devanathan, M. A. V.; Muller, K. On the structure of charged interfaces. **Proceedings the Royal of Society London - Series A274**, p. 55-79, 1963.
- [41] Korzeniewski, C.; Pons, S.; Schmidt, P. P.; Severson, M. W. A theoretical analysis of the vibrational spectrum of carbon monoxide on platinum metal electrodes. **Journal of Chemical Physics**, v. 85, p. 4153-4160, 1986.
- [42] Wasileski, S. A.; Weaver, M. J. What can we learn about electrode-chemisorbate bonding energetics from vibrational spectroscopy? An assessment from density functional theory. **Faraday Discussion**, v. 121, p. 285-300, 2002.
- [43] Ray, N. K.; Anderson, A. B. Variations in carbon-oxygen and platinum-carbon frequencies for carbon monoxide on a platinum electrode. **Journal of Physical Chemistry**, v. 86, p. 4851-4852, 1982.
- [44] Mehandru, S. P.; Anderson, A. B. Potential-induced variations in properties for carbon monoxide adsorbed on a platinum electrode. **Journal of Physical Chemistry**, v. 93, p. 2044-2047, 1989.
- [45] Anderson, A. B. The influence of electrochemical potential on chemistry at electrode surfaces modeled by MO theory. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 280, p. 37-48, 1990.
- [46] Holloway, S.; Nørskov, J. K. Changes in the vibrational frequencies of adsorbed molecules due to an applied electric field. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 161, p. 193-198, 1984.
- [47] Tong, Y. Y.; Rice, C.; Wieckowski, A.; Oldfield, E. A detailed NMR-based model for CO on Pt catalysts in an electrochemical environment: shifts, relaxation, back-bonding, and the Fermi-level local density of states. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 1123-1129, 2000.

- [48] Tong, Y. Y. Coupling interfacial electrochemistry with nuclear magnetic resonance spectroscopy: an electronic perspective. In: Sun, S. G.; Christensen, P. A.; Wieckowski, A. (Eds.). **In-situ spectroscopic studies of adsorption at the electrode and electrocatalysis**. The Netherlands: Elsevier, 2007, volume único, p. 441-469.
- [49] Koper, M. T. M.; van Santen, R. A. Electric field effects on CO and NO adsorption at the Pt(111) surface. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 476, p. 64-70, 1999.
- [50] Gil, A.; Clotet, A.; Ricart, J. M.; Kresse, G.; García-Hernández, M.; Rösch, N.; Sautet, P. Site preference of CO chemisorbed on Pt(111) from density functional calculations. **Surface Science**, v. 530, p. 71-86, 2003.
- [51] Wasileski, S. A.; Koper, M. T. M.; Weaver, M. J. Field-dependent chemisorption of carbon monoxide on platinum-group (111) surface: relationships between binding energetics, geometries and vibrational properties as assessed by Density Functional Theory. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 3518-3530, 2001.
- [52] Feibelman, P. J.; Hammer, B.; Nørskov, J. K.; Wagner, F.; Scheffler, M.; Stumpf, R.; Watwe, R.; Dumesic, J. The CO/Pt(111) puzzle. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 4018-4025, 2001.
- [53] Greenler, R. G. Infrared study of adsorbed molecules on metal surface by reflection techniques. **Journal of Chemical Physics**, v. 44, p. 310-315, 1966.
- [54] Seki, H.; Kunimatsu, K.; Golden, W. G. A thin-layer electrochemical cell for infrared spectroscopic measurements of the electrode/electrolyte interface. **Applied Spectroscopy**, v. 39, p. 437-443, 1985.
- [55] McIntyre, J. D. E.; Aspnes, D. E. Differential reflection spectroscopy of very thin surface films. **Surface Science**, v. 24, p. 417-434, 1971.
- [56] Korzeniewski, C. IR spectroelectrochemistry: instrumentation and applications of external reflection, ATR, and transmission sampling. In: Sun, S-G.; Christensen, P.A.; Wieckowski, A. (Eds.) **In-situ spectroscopic studies of adsorption at the electrode and electrocatalysis**. The Netherlands: Elsevier, 2007, volume único, p. 179-208.
- [57] Korzeniewski, C.; Shirts, R. B.; Pons, S. Field-induced infrared absorption in metal surface spectroscopy: the electrochemical Stark effect. **Journal of Physical Chemistry**, v. 89, p. 2297-2298, 1985.
- [58] Hansen, W. N. Electric fields produced by the propagation of plane coherent electromagnetic radiation in a stratified medium. **Journal of the Optical of Society**, v. 58, p. 380-390, 1968.
- [59] Pearce, H. A.; Sheppard, N. Possible importance of a "metal-surface selection rule" in the interpretation of the infrared spectra of molecules adsorbed on particulate metals; infrared spectra from ethylene chemisorbed on silica-supported metal catalysts. **Surface Science**, v. 59, p. 205-217, 1976.

- [60] Feynman, R. P.; Leighton, R. B.; Sands, M. O campo elétrico em várias circunstâncias. In: Lições de Física de Feynman. Porto Alegre: Bookman, 2008, volume 2, p. 6-16.
- [61] Villegas, I.; Weaver, M. J. Carbon monoxide adlayer structures on platinum (111) electrodes: A synergy between in situ scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy. **Journal of Chemical Physics**, v. 101, p. 1648-1660, 1994.
- [62] Deiner, L. J.; Nart, F. C. Evidence for diffusional coupling in electrochemical thin layers: implications for surface coverage calibration via electrochemical infrared spectroscopy. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, p. 511-516, 2008.
- [63] Persson, B. N. J.; Hoffmann, F. M. Vibrational phase relaxation at surfaces: the role of lateral interaction. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 45, p. 215-225, 1987.
- [64] Lambert, D. K. Electric field induced change of adsorbate vibrational line strength. **Journal of Chemical Physics**, v. 94, p. 6237-6242, 1991.
- [65] Heinen, M.; Chen, Y. X.; Jusys, Z.; Behm, R. J. CO adsorption kinetics and adlayer build-up studied by combined ATR-FTIR spectroscopy and on-line DEMS under continuous flow conditions. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 1279-1289, 2007.
- [66] Jiang, X.; Weaver, M. J. The role of interfacial potential in adsorbate bonding: electrode potential-dependent infrared spectra for saturated CO adlayers on Pt(110) and related electrochemical surfaces in varying solvent environments. **Surface Science**, v. 275, p. 237-252, 1992.
- [67] Vidal, F.; Busson, B.; Tadjeddine, A.; Peremasn, A. Effect of a static electric field on the vibrational and electronic properties of a compressed CO adlayer on Pt(110) in nonaqueous electrolyte as probed by infrared reflection-absorption spectroscopy and infrared-visible sum-frequency generation spectroscopy. **Journal of Chemical Physics**, v. 119, p. 12492-12498, 2003.
- [68] (a) Somorjai, G. A. Dynamics of surface atoms. In: Principles of Surface Chemistry. New Jersey: Prentice-Hall, 1972, volume único, p. 82-120; (b) Gomer, R. Diffusion of adsorbates on metal surfaces. **Reports on Progress in Physics**, v. 53, p. 917-1002, (1990); (c) Seebauer, E. G.; Allen, C. E. Estimating surface diffusion coefficients. **Progress in Surface Science**, v. 49, p. 265-330, 1995.
- [69] (a) Kobayashi, T.; Babu, P. K.; Chung, J. H.; Oldfield, E.; Wieckowski, A. Coverage dependence of CO surface diffusion on Pt nanoparticles: an EC-NMR study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 7078-7083, 2007; (b) Kobayashi, T.; Babu, P. K.; Gancs, L.; Chung, J. H.; Oldfield, E.; Wieckowski, A. An NMR determination of CO diffusion on platinum electrocatalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 14164-14165, 2005; (c) Babu, P. K.; Chung, J. H.; Oldfield, E.; Wieckowski, A. CO surface diffusion on platinum fuel cell catalysts by electrochemical NMR. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 6672-6679, 2008.

[70] (a) Kitamura, F.; Takahashi, M.; Ito, M. Adsorption site interconversion induced by electrode potential of CO on the Pt(100) single-crystal electrode. **Journal of Physical Chemistry**, v. 92, p. 3320-3323, 1988; (b) Kitamura, F.; Takahashi, M.; Ito, M. Carbon monoxide adsorption on platinum (111) single crystal electrode surface studied by infrared reflection-absorption spectroscopy. **Surface Science**, v. 223, p. 493-508, 1989; (c) Vidal, F.; Busson, B.; Tadjeddine, A. CO site conversion during electro-oxidation on Pt(100): a vibrational spectroscopic study. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3637-3641, 2004.

[71] Mikita, K.; Nakamura, M.; Hoshi, N. In situ infrared reflection absorption spectroscopy of carbon monoxide adsorbed on Pt(S)-[n(100)×(110)] electrodes. **Langmuir**, v. 23, p. 9092-9097, 2007.

[72] Garcia-Araez, N.; Climent, V.; Feliu, J. M. Determination of the entropy of formation of the Pt(111)|perchloric acid solution interface: estimation of the entropy of adsorbed hydrogen and OH species. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, p. 387-398, 2008.

[73] Cuesta, A. Measurement of the surface charge density of CO-saturated Pt(111) electrodes as a function of potential: the potential of zero charge of Pt(111). **Surface Science**, v. 572 p. 11-22, 2004.

[74] Frumkin, A. N.; Petrii, O. A.; Damaskin, B. B. Potentials of zero charge. In: Bockris, J. O' M.; Conway, B. E.; Yeager, E (Eds.). **Comprehensive treatise of electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1984, v. 1, p. 221-289.

[75] Climent, V.; Attard, G. A.; Feliu, J. M. Potential of zero charge of platinum stepped surfaces: a combined approach of CO charge displacement and N₂O reduction. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 532, p. 67-74, 2002.

[76] Gomez, R.; Climent, V.; Feliu, J. M.; Weaver, M. J. Dependence of the potential of zero charge of stepped platinum (111) electrodes on the oriented step-edge density: electrochemical implications and comparison with work function behavior. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 597-605, 2000. Esse tema está mais bem desenvolvido em: Climent, V. **Nueva aproximación al estudio de los potenciales de carga cero de electrodos de monocristalinas del grupo del platino. Aplicación al estudio de la adsorción iónica y molecular**. 1999, 295 f. Ph.D. Tese. Instituto de Eletroquímica da Universidade de Alicante, Alicante – Espanha, 1999.

[77] (a) El-Aziz, A. M.; Kibler, L. A.; Kolb, D. M. The potentials of zero charge of Pd(111) and thin Pd overlayers on Au(111). **Electrochemistry Communications**, v. 4, p. 535-539, 2002; (b) Pajkosse, T.; Kolb, D. M. On the origin of the double layer capacitance maximum of Pt(111) single crystal electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 5, p. 283-285, 2003.

[78] Climent, V.; García-Araez, N.; Herrero, E.; Feliu, J. Potential of zero total charge of platinum single crystals: a local approach to stepped surfaces vicinal to Pt(111). **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 42, p. 1145-1160, 2006.

[79] Iwasita, T.; Xia, X. Adsorption of water at Pt(111) electrode in HClO₄ solutions: the potential of zero charge. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 411, p. 95-102, 1996.

- [80] Weaver, M. J. Potentials of zero charge for platinum(111)-aqueous interfaces: a combined assessment from in-situ and ultrahigh-vacuum measurements. **Langmuir**, v. 14, p. 3932-3936, 1998.
- [81] Climent, V.; Gómez, R.; Aldaz, A.; Feliu, J. M. The potential of zero total charge of single crystal electrodes of platinum group metals. In.: Editores: Korzeniewski, C.; Conway, B.E. (Eds.). **Proceedings of the Symposium on the electrochemical double layer**. Inglaterra: The Electrochemical Society, 1997, v. 97-17, p. 223-236.
- [82] Gilade, E. The potential of of zero charge. In.: Giladi, E. (Ed.) **Electrosorption**. New York: Plenum Press, 1967, volume único, p. 87-115.
- [83] Smoluchowski, R. Anisotropy of the electronic work function of metals. **Physical Review**, v. 60, p. 661-674, 1941.
- [84] Hansen, W. N.; Hansen, G. J. Absolute half-cell potential - a simple direct measurement. **Physical Review A**, v. 36, p. 1396-1402, 1987.
- [85] Peden, C. H. F.; Goodman, D. W.; Weisel, M. D.; Hoffmann, F. M. In situ FT-IRAS study of the CO oxidation reaction over Ru(001). I: evidence for an Eley-Rideal mechanism at high pressures? **Surface Science**, v. 253, p. 44-58, 1991.
- [86] (a) Cuesta, A.; Pérez, M. del C.; Rincón, A.; Gutiérrez, C. Adsorption isotherm of CO on Pt(111) electrodes. **ChemPhysChem**, v. 7, p. 2346-2351, 2006; (b) Iwasita, T.; Vogel, U. Interaction of methanol and CO adsorbate on platinum with CH₃OH and CO in solution. **Electrochimica Acta**, v. 33, p. 557-560, 1988. Experimentos de adsorção de mistura de isótopos de ¹²CO/¹³CO mostram que a irreversibilidade na adsorção do CO depende do grau de recobrimento e, por conseguinte, depende de haver ou não traços de CO dissolvido.
- [87] (a) Lebedeva, N. P.; Koper, M. T. M.; Feliu, J. M.; van Santen, R. A. Role of crystalline defects in electrocatalysis: mechanism and kinetics of CO adlayer oxidation on stepped platinum electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 12938-12947, 2002; (b) Lebedeva, N. P.; Rodes, A.; Feliu, J. M.; Koper, M. T. M.; van Santen, R. A. Role of crystalline defects in electrocatalysis: CO adsorption and oxidation on stepped platinum electrodes as studied by in situ infrared spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 9863-9872, 2002.
- [88] Trasatti, S. Surface science and electrochemistry: concepts and problems. **Surface Science**, v. 335, p. 1-9, 1995.
- [89] Marichev, V. A. Partial charge transfer during anion adsorption: methodological aspects. **Surface Science Reports**, v. 56, p. 277-324, 2005.
- [90] Trasatti, S. Structuring of the solvent at metal/solution interface and components of the electrode potential. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 150, p. 1-15, 1983.
- [91] Trasatti, S.; Doubova, L. M. Crystal-face specificity of electrical double-layer parameters at metal/solution interfaces. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 91, p. 3311-3325, 1995.

- [92] García-Aráez, N.; Climent, V.; Feliu, J. M. Potential-dependent water orientation on Pt(111)-stepped surfaces from laser-pulsed experiments. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 966-977, 2009.
- [93] Garca-Arez, N.; Climent, V.; Feliu, J. M. Evidence of water reorientation on model electrocatalytic surfaces from nanosecond-laser-pulsed experiments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 3824-3833, 2008.
- [94] Kizhakevariam, N.; Villegas, I.; Weaver, M. J. Infrared spectroscopy of model electrochemical interfaces in ultrahigh vacuum: roles of adsorbate and cation double-layer hydration in the Pt(111)-carbon monoxide aqueous system. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 7677-7688, 1995.
- [95] Rotermund, H. H.; Jakubith, S.; Kubala, S.; Oertzen, A.; Ertl, G. Investigation of surfaces by scanning photoemission microscopy. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 52, p. 511-519, 1990.
- [96] Yoshimi, K.; Song, M. B.; Ito, M. Carbon monoxide oxidation on a Pt(111) electrode studied by in-situ IRAS and STM: coadsorption of CO with water on Pt(111). **Surface Science**, v. 368, p. 389-395, 1996.
- [97] Ataka, K. I.; Yotsuyanagi, T.; Osawa, M. Potential-dependent reorientation of water molecules at an electrode/electrolyte interface studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 10664-10672, 1996.
- [98] Batista, E. A.; Iwasita, T.; Vielstich, W. Mechanism of stationary bulk CO oxidation on Pt(111) electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 14216-14221, 2004. Esse assunto está mais bem desenvolvido em: Batista, E. A. **As reações de eletrooxidação de metanol e monóxido de carbono: novos aspectos e novas interpretação**. 2005, 152 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- [99] Gilman, S. The Mechanism of electrochemical oxidation of carbon monoxide and methanol on platinum II: the ‘reactant-pair’ mechanism for electrochemical oxidation of carbon monoxide and methanol. **Journal of Physical Chemistry**, v. 68, p. 70-80, 1964.
- [100] Lebedeva, N. P.; Koper, M. T. M.; Feliu, J. M.; van Santen, R. A. Mechanism and kinetics of the electrochemical CO adlayer oxidation on Pt(111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 524-525, p. 242-251, 2002.
- [101] Koper, M. T. M.; Jansen, A. P. J.; Lukkien, J. Lattice-gas modeling of electrochemical Langmuir-Hinshelwood surface reactions. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 645-651, 1999.
- [102] Bergelin, M.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; Wasberg, M. Oxidation of CO adlayers on Pt(111) at low potentials: an impinging jet study in H₂SO₄ electrolyte with mathematical modeling of the current transients. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 467, p. 74-84, 1999.
- [103] Spendelow, J. S.; Goodpaster, J. D.; Kenis, P. A. J.; Wieckowski, A. Mechanism of CO oxidation on Pt(111) in alkaline media. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 9545-9455, 2006.

[104] Angerstein-Kozłowska, H.; Conway, B. E.; Sharp, B. A. The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 43, p. 9-36, 1973.

[105] E, Giladi. Mechanistic criteria. In.: Electrode kinetics for chemists, chemical, engineers and materials scientist. New York: VCH Publishers, 1993, volume único, p. 127-154. O termo quase-equilíbrio implica que todas as etapas de reação antes e depois da etapa determinante da velocidade da reação (edvr) estão em equilíbrio, ou seja, todas as correntes de trocas, $j_0^{(i)}$, são grandes, exceto a da edvr. Da equação de Butler-Volmer para uma única etapa de reação e transferência de um único elétron, tem-se que a expressão para a densidade de corrente é:

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\beta F \eta}{RT}\right) - \exp\left[-\frac{(1-\beta) F \eta}{RT}\right] \right\}.$$

Esta equação pode ser linearizada para micropolarizações, o que permite se chegar a:

$$j \approx j_0 \left(\frac{\eta F}{RT}\right) \quad \text{ou} \quad \eta \approx \frac{j}{j_0} \left(\frac{RT}{F}\right).$$

e, por definição $\eta = E - E_{rev}$. Desse modo, para uma reação eletródica j de etapas j_1 e j_2 se aplicada uma determinada densidade de corrente constante, j , o valor do sobrepotencial, η_i , correspondente a cada uma das etapas de reação (j_1 e j_2), depende do valor de densidade de corrente de troca da respectiva etapa de reação, $j_0^{(i)}$. Assim, se $j_0^{(1)} \gg j_0^{(2)}$ o valor do sobrepotencial resultante é, com boa aproximação, η_2 , ou seja, $\eta = \eta_1 + \eta_2 \approx \eta_2$.

[106] (a) Rodes, A. Pastor, E.; Iwasita, T. Structural effects on CO, reduction at Pt single-crystal electrodes Part 2. Pt(111) and vicinal surfaces in the [011] zone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 373, p. 167-175, 1994; (b) Hoshi, N.; Hori, Y. Electrochemical reduction of carbon dioxide at a series of platinum single crystal electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 4263-4270, 2000.

[107] Lucas, C. A.; Marković, N. M.; Ross, P. N. The adsorption and oxidation of carbon monoxide at the Pt(111)/electrolyte interface: atomic structure and surface relaxation. **Surface Science**, v. 425, p. L381-L386, 1999.

[108] McCallum, C.; Pletcher, D. An investigation of the mechanism of the oxidation of carbon monoxide adsorbed onto a smooth Pt electrode in aqueous acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 70, p. 277-290, 1976.

[109] Love, B.; Lipkowski, J. Effect of surface crystallography on electrocatalytic oxidation of carbon monoxide on platinum electrodes. **American Chemical Society**, v. 378, p. 484-496, 1988.

[110] Santos, E.; Leiva, E. P.; Vielstich, W. CO adsorbate on Pt(111) single crystal surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 36, p. 555-561, 1991.

[111] (a) Fleischmann, M.; Thirsk, H. R. An investigation of electrochemical kinetics at constant overvoltage: the behaviour of the lead dioxide electrode. Part 5 - the formation of lead sulphate and the phase change to lead dioxide. **Transactions of the Faraday Society**, v. 51, p. 71-95, 1955; (b) Fleischmann, M.; (Miss) Liler, M. The anodic oxidation of solutions of plumbous salts. Part 1 - the kinetics of deposition of α -lead dioxide from acetate solutions. **Transactions of the Faraday Society**, v. 54, p. 1370 - 1381, 1958; (c) Abyaneh, M. Y.; Fleischmann, M. Extracting nucleation rates from current-time transients. Part II - comparing the computer-fit and pre-pulse method. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 530, p. 89-95, 2002; (d) Abyaneh, M. Y. Extracting nucleation rates from current-time transients. Part III - nucleation kinetics following the application of a pre-pulse. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 530, p. 96-104, 2002.

[112] Fletcher, S. Extracting nucleation rates from current-time transients: comments on three papers by Abyaneh and Fleischmann published in this issue. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 530, p. 105-107, 2002.

[113] Koper, M. T. M.; Jansen, A. P. J.; van Santen, R. A.; Lekkien, J. J.; Hilbers, P. A. J. Monte Carlo simulations of a simple model for the electrocatalytic CO oxidation on platinum. **Journal of Chemical Physics**, v. 109, p. 6051-6062, 1998.

[114] Korzeniewski, C.; Kardash, D. Use of a dynamic Monte Carlo simulation in the study of nucleation-and-growth models for CO electrochemical oxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 8663-8671, 2001.

[115] Kizhakevariam, N.; Jiang, X.; Weaver, M. J. Infrared-spectroscopy of model electrochemical interface in ultrahigh-cacuum - the archetypical case of carbon-monoxide water coadsorption on Pt(111). **Journal of Chemical Physics**, v. 100, p. 6750-6764, 1994.

[116] Shiroishi, H.; Ayato, Y.; Kunimatsu, K.; Okada, T. Study of adsorbed water on Pt during methanol oxidation by ATR-SEIRAS (Surface - Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 581, p. 132-138, 2005.

[117] Anderson, A. B.; Neshev, N. M. Mechanism for the electro-oxidation of carbon monoxide on platinum, including electrode potential dependence: theoretical determination. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 149, p. E383-E388, 2002.

Capítulo 4

[1] Clavilier, J.; Armand, D.; Sun S. G.; M. Petit, M. Electrochemical adsorption behaviour of platinum stepped surfaces in sulphuric acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 205, p. 267-277, 1986.

[2] Iwasita T.; Nart, F. C. Situ FTIR Spectroscopy: a tool to characterize the metal-electrolyte interface at a molecular level. In: Gerischer, H.; Tobias C. H. (Eds.) **Advances in Electrochemical Science and Engineering**. Toronto: Plenum Press, 1995, p. 123-216.

[3] (a) Girault, H. H. Pulse voltammetry, electrochemical impedance, cyclic voltametry. In.: Analytical and Physical Electrochemistry. New York: EPFL Press, 2004, volume único, p. 301-409; (b) Bagotsky, S. Electrochemical methods of analysis. In.: Fundamentals of Electrochemistry. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006, volume único, p. 388-398; (c) Nicholson, R. S.; Shain, I. Theory of stationary electrode polarography: single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. **Analytical Chemistry**, v. 36, p. 706-723, 1964.

[4] Pons, S. The use of Fourier transform infrared spectroscopy for in situ recording of species in the electrode-electrolyte solution interphase. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 150, p. 495-504, 1983.

[5] Benden, B.; Lamy, C. Infrared reflectance spectroscopy. In.: Gale, R. J. (Ed.). **Spectroelectrochemistry: theory and practice**. New York: Plenum Press, 1988, volume único, p. 189-261.

[6] Faguy, P. W.; Marinkovic, N. S. Design and performance of a new infrared reflection accessory for spectroelectrochemical studies. **Applied Spectroscopy**, v. 50, p. 394-400, 1996.

[7] (a) Pons, S.; Davidson, T.; Bewick, A. Vibrational spectroscopy of the electrode-solution interface. Part III. Use of Fourier transform spectroscopy for observing double layer reorganization. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 140, p. 211-216, 1982; (b) Bewick, A. In-situ infrared spectroscopy of the electrode/electrolyte solution interphase. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 150, p. 481-493, 1983; (c) Bewick, A.; Kunimatsu, K.; Robinson, J.; Russell, J. W. IR vibrational spectroscopy of species in the electrode-electrolyte solution interphase. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 119, p. 175-185, 1981; (d) Bewick, A.; Kunimatsu, K.; Pons, S.; Russell, J. W. Electrochemically modulated infrared spectroscopy (EMIRS). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 160, p. 47-61, 1984.

[8] Christensen, P. A.; Hamnett, A. Techniques giving mechanistic information. In.: Techniques and Mechanisms in Electrochemistry. London: Blackie Academic & Professional, 1994, volume único, p. 42-234.

Capítulo 5.1

[1] Gómez, R.; Climent, V.; Feliu, J. M.; Weaver, M. J. Dependence of the potential of zero charge of stepped platinum (111) electrodes on the oriented step-edge density: electrochemical implications and comparison with work function behavior. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 597-605, 2000.

[2] Watanabe, S.; Kinomoto, Y.; Kitamura, F.; Tanahashi, M.; Ito, M. Na infrared study of CO adsorbed on Pt(100) and electrodes. Dynamic aspects of CO at reconstructed surfaces. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 54-55, p. 1205-1214, 1990.

[3] Garcia, A. R. **Una aproximacion molecular al estudio de procesos eletrodicos: caracterizacion eletroquimica de superficies escalonadas de platino y su aplicacion al setudio de diferentes procesos de reconstruccion superficial**. 1991, 473 f. Ph.D. Tese de Ph.D., Instituto de Eletroquímica da Universidade de Alicante, Alicante – Espanha, 2004.

[4] Climent, V. **Nueva aproximación al estudio de los potenciales de carga cero de electrodos de monocristalinas del grupo del platino. Aplicación al estudio del adsorción iónica y molecular.** 199, 295 f. Ph.D. Tese, Instituto de Eletroquímica da Universidade de Alicante, Alicante – Espanha, 1999.

[5] Climent, V.; García-Araez, N.; Herrero, E.; Feliu, J. Potential of zero total charge of platinum single crystals: a local approach to stepped surfaces vicinal to Pt(111). **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 42, p. 145-1160, 2006.

[6] Clavilier, J. The role of anion on the electrochemical behavior of a {111} platinum surface: an unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 107, p. 211-216, 1980.

[7] Berna, A.; Climent, V.; Feliu, J. M. New understanding of the nature OH adsorption on Pt(111) electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 9 p. 2789-2794, 2007.

[8] Marichev, V. A. Reversibility of platinum voltammograms in aqueous electrolytes, ionic product and dissociative adsorption of water. **Electrochemistry Communications**, v. 10, p. 643-646, 2008.

Capítulo 5.2

[1] Hayden, B. E.; Kretzschmar, K.; Bradshaw, A. M. An infrared study of the adsorption of CO on a stepped platinum surface. **Surface Science**, v. 149, p. 94-406, 1985.

[2] Lou, J. S.; Tobin, R. G.; Lambert, D. K.; Fisher, G. B.; DiMaggio, C. L. CO adsorption site occupation on Pt(335): a quantitative investigation using TPD and EELS. **Surface Science**, v. 274, p. 53-62, 1992.

[3] Xu, J.; Yates Jr., J. T. Catalytic oxidation of CO on Pt(335): a study of the active site. **Journal of Chemical Physics**, v. 99, p. 725-732, 1993.

[4] Yates Jr., J. T. Surface chemistry at metallic step defect sites. **The Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 13, p. 1359-1367, 1995.

[5] Wang, H.; Tobin, R. J.; Lambert, D. K. Coadsorption of hydrogen and CO on Pt(335): structure and vibrational Stark effect. **Journal of Chemical Physics**, v. 101, p. 4277-4287, 1994.

[6] Kim, C. S.; Tornquist, W.; Korzeniewski, C. Infrared spectroscopy as a probe of CO adsorption at Pt(335) under aqueous electrochemical conditions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, p. 6484-6491, 1993.

[7] Kim, C. S.; Korzeniewski, C.; Tornquist, W. Site specific CO-adsorption at Pt(335) as probed by infrared spectroscopy: structural alterations in the CO adlayer under aqueous electrochemical conditions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 628-630, 1994.

[8] Kim, C. S.; Korzeniewski, C. Vibrational coupling as a probe of adsorption at different structural sites on a stepped single-crystal electrode. **Analytical Chemistry**, v. 69, p. 2349-2353, 1997.

- [9] Lebedeva, N. P.; Rodes, A.; Feliu, J. M.; Koper, M. T. M.; van Santen, R. A. Role of crystalline defects in electrocatalysis: CO adsorption and oxidation on stepped platinum electrodes as studied by in situ infrared spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 9863-9872, 2002.
- [10] Lebedeva, N. P.; Koper, M. T. M.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; van Santen, R. A. Cooxidation on stepped Pt[n(111)×(111)] electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 487, p. 37-44, 2000.
- [11] (a) Herrero, E.; Climent, V.; Feliu, J. M. On the different adsorption behavior of bismuth, sulfur, selenium and tellurium on a Pt (775) stepped surface. **Electrochemistry Communications**, v. 2, p. 636-640, 2000; (b) Climent, V.; García-Araez, N.; Herrero, E.; Feliu, M. J. Potential of zero total charge of platinum single crystals: a local approach to stepped surfaces vicinal to Pt(111). **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 42, p. 1145-1160, 2006.
- [12] Williams, E. D.; Weinberg, W. H.; Sobrero, A. C. CO on Ru(001): island size and disordering. **Journal of Chemical Physics**, v. 76, p. 1150-1161, 1982.
- [13] Roeterdink, W. G.; Bonn, M.; Olsen, R. A. The CO-H interaction on Pt(111) studied using temperature programmed vibrational sum frequency generation. **Chemical Physics Letters**, v. 412, p. 482-487, 2005.
- [14] García-Araez, N.; Climent, V.; Feliu, M. J. Evidence of water reorientation on model electrocatalytic surfaces from nanosecond-laser-pulsed experiments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 3824-3833, 2008.
- [15] Kobayashi, T.; Babu, P. K.; Chung, J. H.; Oldfield, E.; Wieckowski, A. Coverage dependence of CO surface diffusion on Pt nanoparticles: An EC-NMR study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 7078-7083, 2007.
- [16] Kobayashi, T.; Babu, P. K.; Gancs, L.; Chung, J. H.; Oldfield, E.; Wieckowski, A. An NMR determination of CO diffusion on platinum electrocatalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 14164-14165, 2005.
- [17] Gomer, R. Diffusion of adsorbates on metal surfaces. **Reports on Progress in Physics**, v. 53, p. 917-1002, (1990).
- [18] Lebedeva, N. P.; Koper, M. T. M.; Feliu, J. M.; van Santen, R. A. Mechanism and kinetics of the electrochemical CO adlayer oxidation on Pt(111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 524-525, p. 242-251, 2002.
- [19] Samjeské, G.; Xiao, X. Y.; Baltruschat, H. Ru decoration of stepped Pt single crystals and the role of the terrace width on the electrocatalytic CO oxidation. **Langmuir**, v. 18 p. 4659-4666, (2002).

Capítulo 5.3

- [1] (a) Habib, M. A.; Bockris, J. O. Potential-dependent water orientation: an in situ spectroscopic study. **Langmuir**, v. 2, p. 388-392, 1986; (b) Iwasita, T.; Xia, X. H.; Liess, H. D.; Vielstich, W. Electrocatalysis of organic oxidations: influence of water adsorption on the rate of reaction. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 7542-7547, 1997; (c) Iwasita, T.; Xia, X. Adsorption of water at Pt(111) electrode in HClO₄ solutions. The potential of zero charge. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 411, p. 95-102, 1996.
- [2] (a) Villegas, I.; Weaver, M. J. Carbon monoxide adlayer structures on platinum (111) electrodes: a synergy between in situ scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy. **Journal of Chemical Physics**, v. 101, p. 1646-1660, 1994; (b) Chang, S. C. e Weaver, M. J. Coverage and potential-dependent binding geometries of carbon monoxide at ordered low-index platinum and rhodium aqueous interfaces: comparisons with adsorption in corresponding metal-vacuum environments. **Surface Science**, v. 238, p. 142-162, 1990.
- [3] Yoshimi, K.; Song, M. B.; Ito, M. Carbon monoxide oxidation on a Pt(111) electrode studied by in-situ IRAS and STM: coadsorption of CO with water on Pt(111). **Surface Science**, v. 368, p. 389-395, 1996.
- [4] Stamenkovic, V.; Chou, K. C.; Somorjai, G. A.; Ross, P. N.; Marković, N. M. Vibrational properties of CO at the Pt(111)-solution interface: the anomalous Stark-Tuning slop. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 678-680, 2005.
- [5] Berná, A.; Climent, V.; Feliu, M. J. New understanding of the nature of OH adsorption on Pt(111) electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 2789-2794, 2007.
- [6] Rodes, A.; Gómez, R.; Feliu, J. M.; Weaver, M. J. Sensitivity of compressed carbon monoxide adlayers on platinum(111) electrodes to long-range substrate structure: influence of monoatomic steps. **Langmuir**, v. 16, p. 811-816, 2000.
- [7] Kitamura, F.; Takahashi, M.; Ito, M. Carbon monoxide adsorption on platinum (111) single-crystal electrode surface studied by infrared reflection-absorption spectroscopy. **Surface Science**, v. 223, p. 493-508, 1989.
- [8] Batista, E. A.; Iwasita, T.; Vielstich, W. Mechanism of stationary bulk CO oxidation on Pt(111) electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 14216-14222, 2004.
- [9] Tobin, R. G. Asymmetric lines and background shifts in reflection-absorption infrared spectroscopy. **Physical Review B**, v. 45, p. 12110-12113, 1992.
- [10] Borguet, E.; Dai, H. L. Site-specific properties and dynamical dipole coupling of CO molecules adsorbed on a vicinal Cu(100) surface. **Journal of Chemical Physics**, v. 101, p. 9080-9095 1994.

- [11] Vidal, F.; Busson, B.; Tadjeddine, A.; Peremans, A. Effect of a static electric field on the vibrational and electronic properties of a compressed CO adlayer on Pt(110) in nonaqueous electrolyte as probed by infrared reflection-absorption spectroscopy and infrared-visible sum-frequency generation spectroscopy. **Journal of Chemical Physics**, v. 119, p. 12492-12498, 2003.
- [12] Persson, B. N. J.; Ryberg, R. Vibrational interaction between molecules adsorbed on a metal surface: the dipole-dipole interaction. **Physical Review B**, v. 24, p. 6954-6970, 1981.
- [13] Severson, M. W.; Stuhlmann, C.; Villegas, I.; Weaver, M. J. Dipole-dipole coupling effects upon infrared spectroscopy of compressed electrochemical adlayers: application to the Pt(111)/CO system. **Journal of Chemical Physics**, v. 103, p. 9832-9843, 1995.
- [14] Kizhakevariam, N.; Villegas, I.; Weaver, M. J. Model electrochemical interfaces in ultrahigh vacuum: solvent effects upon coverage-dependent infrared spectra of carbon monoxide on platinum (111). **Langmuir**, v. 11, p. 2777-2786, 1996.
- [15] Schweizer, E.; Persson, B. N. J.; Tushaus, M.; Hoge, D.; Bradshaw, A. M. The potential energy surface, vibrational phase relaxation and the order-disorder transition in the adsorption system Pt(111)-CO. **Surface Science**, v. 213, p. 9-89, 1989.
- [16] Hayden, B. E.; Bradshaw, A. M. The adsorption of CO on Pt(111) studied by infrared reflection-absorption spectroscopy. **Surface Science**, v. 125, p. 787-802, 1983.
- [17] Lucas, C. A.; Marković, N. M.; Ross, P. N. The adsorption and oxidation of carbon monoxide at the Pt(111)/electrolyte interface: atomic structure and surface relaxation. **Surface Science**, v. 425, p. L381-L386, 1999.
- [18] Wang, J. X.; Robinson, I. K.; Ocko, B. M.; Adzic, R. R. Adsorbate-geometry specific subsurface relaxation in the CO/Pt(111) system. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 24-26, 2005.
- [19] Pastor, E.; Rodriguez, J. L.; Iwasita, T. A spectroscopic proof of a surface equilibrium between on top and bridge bonded CO at Pt(110) in acid solution. **Electrochemistry Communications**, v. 4, p. 959-962, 2002.
- [20] Vidal, F.; Busson, B.; Tadjeddine, A. CO site conversion during electro-oxidation on Pt(100): a vibrational spectroscopic study. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3637-3641, 2004.
- [21] Ban, M. I.; van Hove, M. A.; Somorjai, G. A. The tilting of CO molecules chemisorbed on a Pt(110) surface: a molecular-orbital study. **Surface Science**, v. 185, p. 355-372, 1987.
- [22] Riedl, W.; Menzel, D. Crowding and tilting in dense adsorbate layers: an ESDIAD investigation of CO on Ru(001) and Ni(110). **Surface Science**, v. 163, p. 39-50, 1985.
- [23] Tolmachev, Y. V.; Menzel, A.; Tkachuk, A. V.; Chu, Y. S.; You, H. D. In situ surface X-ray scattering observation of long-range ordered $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23,4^\circ$ -13CO structure on Pt(111) in aqueous electrolytes. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 7, p. E23-E26, 2004.

- [24] Chang, S. C.; Weaver, M. J. Coverage-dependent dipole coupling for carbon monoxide adsorbed at ordered platinum (111)-aqueous interface: structural and electrochemical implication. **Journal of Chemical Physics**, v. 92, p. 4582-4594, 1990.
- [25] Kizhakevariam, N.; Jiang, X.; Weaver, M. J. Infrared spectroscopy of model electrochemical interfaces in ultrahigh vacuum: the archetypical case of carbon monoxide/water coadsorption on Pt(111). **Journal of Chemical Physics**, v. 100, p. 6750-6764, 1994.
- [26] Mehandru, S. P.; Anderson, A. B. Potential-induced variations in properties for carbon monoxide adsorbed on a platinum electrode. **Journal of Physical Chemistry**, v. 93, p. 2044-2047, 1989.
- [27] Blyholder, G. Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide. **Journal of Physical Chemistry**, v. 68, p. 2772-2777, 1964.
- [28] Mason, S. E. Grinberg, I.; Rappe, A. M. Orbital-specific analysis of CO chemisorption on transition-metal surfaces. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 1963-1966, 2008.
- [29] Koper, M. T. M.; van Santen, R. A. Electric field effects on CO and NO adsorption at the Pt(111) surface. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 476, p. 64-70, 1999.
- [30] Kitamura, F.; Takahashi, M.; Ito, M. Carbon monoxide adsorption on platinum (111) single crystal electrode surface studied by infrared reflection-absorption spectroscopy. **Surface Science**, v. 223, p. 493-508, 1989.
- [31] Kitamura, F.; Takahashi, M.; Ito, M. Adsorption site interconversion induced by electrode potential of carbon monoxide on the platinum(100) single-crystal electrode. **Journal of Physical Chemistry**, v. 92, p. 3320-3323, 1988.
- [32] López-Cudero, A.; Cuesta, A.; Gutiérrez, C. Potential dependence of the saturation CO coverage of Pt electrodes: the origin of the pre-peak in CO-stripping voltammograms. Part 1: Pt(111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 579, p. 1-12, 2005.
- [33] Ikezawa, Y.; Nagashima, N.; Shibata, T.; Takamura, T. Specular reflectivity study of CO adsorbed on a platinum electrode in acidic solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 365, p. 261-265, 1994.
- [34] Anderson, A. B.; Awad, M. K. Factors determining CO adsorption sites on Pd and Pt(100) and Pt(111) surfaces - theoretical-study. **Journal of the American Chemical Society**, v. 107, p. 7854-7857, 1985.
- [35] (a) Kobayashi, T.; Babu, P. K.; Chung, J. H.; Oldfield, E.; Wieckowski, A. Coverage dependence of CO surface diffusion on Pt nanoparticles: an EC-NMR study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 7078-7083, 2007; (b) Kobayashi, T.; Babu, P. K.; Gancs, L.; Chung, J. H.; Oldfield, E.; Wieckowski, A. An NMR determination of CO diffusion on platinum electrocatalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 14164-14165, 2005; (c) Babu, P. K.; Chung, J. H.; Oldfield, E.; Wieckowski, A. CO surface diffusion on platinum fuel cell catalysts by electrochemical NMR. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 6672-6679, 2008.

- [36] (a) Chen, Y. X.; Heinen, M.; Jusys, Z.; Behm, R. J. Potential-induced CO_{ads} island formation on a platinum thin-film electrode in the H_{upd} potential region. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 11, p. 435-438, 2007; (b) Heinen, M.; Chen, Y. X.; Jusys, Z.; Behm, R. J. CO adsorption kinetics and adlayer build-up studied by combined ATR-FTIR spectroscopy and on-line DEMS under continuous flow conditions. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 1279-1289, 2007.
- [37] Savinova, E. R.; Hahn, F.; Alonso-Vante, N. Carbon monoxide oxidation as a probe for PtRu particle surface structure. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 18521-18530, 2008.
- [38] Severson, M. W.; Weaver, M. J. Nanoscale island formation during oxidation of carbon monoxide adlayers at ordered electrochemical interfaces: a dipole-coupling analysis of coverage-dependent infrared spectra. **Langmuir**, v. 14, p. 5603-5611, 1998.
- [39] (a) Lebedeva, N. P.; Koper, M. T. M.; Feliu, J. M.; van Santen, R. A. Mechanism and kinetics of the electrochemical CO adlayer oxidation on Pt(111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 524-525, p. 242-251, 2002; (b) Koper, M. T. M.; Jansen, A. P. J.; Lukkien, J. Lattice-gas modeling of electrochemical Langmuir-Hinshelwood surface reactions. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 645-651, 1999; (c) Koper, M. T. M.; Jansen, A. P. J.; van Santen, R. A.; Lukkien, J. J.; Hilbers, P. A. J. Monte Carlo simulations of a simple model for the electrocatalytic CO oxidation on platinum. **Journal of Chemical Physics**, v. 109, p. 6051-6062, 1998.
- [40] (a) Friedrich, K. A.; Henglein, F.; Stimming, U.; Unkauf, W. Size dependence of the CO monolayer oxidation on nanosized Pt particles supported on gold. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 3283-3293, 2000; (b) Friedrich, K. A.; Geyzers, K. P.; Dickinson, A. J.; Stimming, U. Fundamental aspects in electrocatalysis: from the reactivity of single-crystals to fuel cell electrocatalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 524-525, p. 261-272, 2002; (c) Maillard, F.; Savinova, E. R.; Stimming, U. CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: further insights into the particle size effects. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 599, p. 221-232, 2007.
- [41] Bergelin, M.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; Wasberg, M. Oxidation of CO adlayers on Pt(111) at low potentials: an impinging jet study in H₂SO₄ electrolyte with mathematical modeling of the current transients. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 467, p. 74-84, 1999.
- [42] Azevedo, D. C.; Pinheiro, A. L. N.; Torresi, R. M.; Gonzalez, E. R. Impedance study of the oxidation of CO on polycrystalline platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 532, p. 43-48, 2002.
- [43] Samjeské, G.; Komatsu, K. I.; Osawa, M. Dynamics of CO oxidation on a polycrystalline platinum electrode: a time-resolved infrared study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 10222-10228, 2009.
- [44] Ertl, G. Dynamics of surface reactions. **Faraday Discussions**, v. 121, p. 1-15, 2002.
- [45] Zou, S.; Gómez, R.; Weaver, M. J. Infrared spectroscopy of carbon monoxide and nitric oxide on palladium(111) in aqueous solution: unexpected adlayer structural differences between electrochemical and ultrahigh-vacuum interfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 474, p. 155-166, 1999.

[46] Lin, W. F.; Christensen, P. A.; Hamnett, A.; Zei, M. S.; Ertl, G. The electro-oxidation of CO at the Ru(0001) single-crystal electrode surface. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 6642-6652, 2000.

[47] Tong, Y. Y. Coupling interfacial electrochemistry with nuclear magnetic resonance spectroscopy: an electronic perspective. In: Sun, S. G.; Christensen, P. A.; Wieckowski, A. (Eds.). **In-situ spectroscopic studies of adsorption at the electrode and electrocatalysis**. The Netherlands: Elsevier, 2007, volume único, p. 441-469.

Capítulo 5.4

[1] López-Cudero, A.; Cuesta, A.; Gutiérrez, C. Potential dependence of the saturation CO coverage of Pt electrodes: the origin of the pre-peak in CO-stripping voltammograms. Part 1: Pt(111). **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 579, p. 1-12, 2005.

[2] Housmans, T. H. M.; Koper, M. T. M. CO oxidation on stepped Rh[n(111)×(111)] single crystal electrodes: a chronoamperometric study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 575, p. 39-51, 2005.

[3] Garcia, G.; Koper, M. T. M. Mechanism of electro-oxidation of carbon monoxide on stepped platinum electrodes in alkaline media: a chronoamperometric and kinetic modeling study. **Phys Chem Chem Phys**, v. 11, p. 11437-114446, 2009.

[4] (a) Marković, N. M.; Grgur, B. N.; Lucas, C. A.; Ross, P. N. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103 p. 487-495, 1999; (b) Marković, N. M.; Schmidt, T. J.; Grgur, B. N.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J. e Ross, P. N. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 8568-8577, 1999.

[5] Wieckowski, A.; Rubel, M.; Gutiérrez, C. Reactive sites in bulk carbon monoxide electro-oxidation on oxide-free platinum(111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 382, p. 97-101, 1995.

[6] Akemann, W.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. Potential-dependence of CO adlayer structures on Pt(111) electrodes in acid solution: evidence for a site selective charge transfer. **Journal of Chemical Physics**, v. 113, p. 6864-6874, 2000.

[7] Lopez-Cudero, Cuesta, A.; Gutierrez, C. The effect of chloride on the electrooxidation of adsorbed CO on polycrystalline platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 548, p. 109-119, 2003.

[8] Villegas, I.; Weaver, M. J. Carbon monoxide adlayer structures on platinum (111) electrodes: A synergy between in situ scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy. **Journal of Chemical Physics**, v. 101, p. 1648-1660, 1994.

[9] Heinen, M.; Chen, Y. X.; Jusys, Z.; Behm, R. J. Room temperature COad desorption/exchange kinetics on Pt electrodes: a combined in situ IR and mass spectrometry study. **ChemPhysChem**, v. 8, p. 2484-2489, 2007.

- [10] Cuesta, A.; Pérez, M. del C.; Rincón, A.; Gutiérrez, C. Adsorption isotherm of CO on Pt(111) electrodes. **ChemPhysChem**, v. 7, p. 2346-2351, 2006.
- [11] (a) Kobayashi, T.; Babu, P. K.; Chung, J. H.; Oldfield, E.; Wieckowski, A. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 7078-7083, (2007); (b) Kobayashi, T.; Babu, P. K.; Gancs, L.; Chung, J. H.; Oldfield, E.; Wieckowski, A. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 14164-14165, 2005.
- [12] Lebedeva, N. P.; Koper, M. T. M.; Feliu, J. M.; van Santen, R. A. Role of crystalline defects in electrocatalysis: mechanism and kinetics of CO adlayer oxidation on stepped platinum electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 12938-12947, 2002.
- [13] Lebedeva, N. P.; Koper, M. T. M.; Feliu, J. M.; van Santen, R. A. Mechanism and kinetics of the electrochemical CO adlayer oxidation on Pt(111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 524-525, p. 242-251, 2002.
- [14] Ertl, G.; Neumann, M.; Streit, K. M. Chemisorption of CO on the Pt(111) surface. **Surface Science**, v. 64, p. 393-410, 1977.

Capítulo 5.5

- [1] Koper, M. T. M. Introductory lecture electrocatalysis: theory and experiment at the interface. **Faraday Discussion**, v. 140, p. 1-24, 2008.
- [2] Berna, A.; Climent, V.; Feliu, J. M. New understanding of the nature OHadsorption on Pt(111) electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 9 p. 2789-2794, 2007.
- [3] Housmans, T. H. M.; Koper, M. T. M. CO oxidation on stepped Rh[n(111)×(111)] single crystal electrodes: a chronoamperometric study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 575, p. 39-51, 2005.
- [4] Hilzle, M. H.; Retter, U.; Kolb, D. M. The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au(111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 371, p. 101-109, 1994.
- [5] Bewick, A.; Fleischmann, M.; Thirs, H. R. Kinetics of the electrocrystallization of thin films of calomel. **Transactions of the Faraday Society**, v. 58, p. 2200-2216, 1962.
- [6] Abyaneh, M. Y.; Fleischmann, M. Extracting nucleation rates from current-time transients. Part II: comparing the computer-fit and pre-pulse method. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 530, p. 89-95, 2002.
- [7] Jerkiewicz, G.; Vatankhah, G.; Lessard, J. Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄: reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 1451-1459, 2004.

- [8] Abyaneh, M. Y. Extracting nucleation rates from current–time transients: Part III: nucleation kinetics following the application of a pre-pulse. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 530, p. 96-104, 2002.
- [9] (a) van der Geest, M. E.; Dangerfield, N. J.; Harrington, D. A. An ac voltammetry study of Pt oxide growth. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 420, p. 89-100, (1997); (b) Harrington, D. A. Simulation of anodic Pt oxide growth. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 420, p. 101-109, 1997.
- [10] Abyaneh, M. Y. Extracting nucleation rates from current-time transients. Part I: the choice of growth models. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 530, p. 82-88, 2002.
- [11] (a) Garcia, G.; Koper, M. T. M. Mechanism of electro-oxidation of carbon monoxide on stepped platinum electrodes in alkaline media: a chronoamperometric and kinetic modeling study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 11437-11446, 2009; (b) Lebedeva, N. P.; Rodes, A.; Feliu, J. M.; Koper, M. T. M.; van Santen, R.A. Role of crystalline defects in electrocatalysis: CO adsorption and oxidation on stepped platinum electrodes as studied by in situ infrared spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p.9863-9872, 2002; (c) Lebedeva, N. P.; Koper, M. T. M.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; van Santen, R. A. Cooxidation on stepped Pt[n(111)×(111)] electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 487, p. 37-44, 2000.
- [12] Anderson, A. B.; Neshev, N. M. Mechanism for the electro-oxidation of carbon monoxide on platinum, including electrode potential dependence: theoretical determination. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 149, p. E383-E388, 2002.
- [13] Gilman, S. The Mechanism of electrochemical oxidation of carbon monoxide and methanol on platinum II: the ‘reactant-pair’ mechanism for electrochemical oxidation of carbon monoxide and methanol. **Journal of Physical Chemistry**, v. 68, p. 70-80, 1964.
- [14] Marichev, V. A. Reversibility of platinum voltammograms in aqueous electrolytes, ionic product and dissociative adsorption of water **Electrochemistry Communications**, v. 10, p. 643-646, 2008.
- [15] Koper, M. T. M.; Jansen, A. P. J.; van Santen, R. A.; Lukkien, J. J.; Hilbers, P. A. J. Monte Carlo simulations of a simple model for the electrocatalytic CO oxidation on platinum. **Journal of Chemical Physics**, v. 109, p. 6051-6062, 1998.
- [16] Habib, M. A.; Bockris, J. O. Potential-dependent water orientation: an in situ spectroscopic study. **Langmuir**, v. 2, p. 388-392, 1986.
- [17] Batista, E. A.; Iwasita, T.; Vielstich, W. Mechanism of stationary bulk CO oxidation on Pt(111) electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 14216-14222, 2004.