*Alguns aspectos da Eletroxidação de Monóxido de Carbono em superfícies
monocristalinas de Platina de baixo e alto índice de Miller.*

Camilo Andrea Angelucci

**Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em
Ciências (Físico-Química).**

Orientador: Prof. Francisco C. Nart

São Carlos, Abril de 2007

Dedicatória

Aos meus pais e

À minha Linda

Agradecimentos

Ao Prof. Francisco C. Nart por me iniciar no meio científico e despertar em mim o gosto pela ciência. Fica a saudade.

Ao Prof. Juan M. Feliu e Enrique Herrero pela amizade, orientação em inúmeras partes desse trabalho e oportunidade de realizar parte dele na Universidad de Alicante.

Ao Instituto de Química de São Carlos que após dez anos agora fecha-se um ciclo.

Aos amigos de laboratório pelas valiosas discussões na hora do cafezinho. Daniela dos Anjos, Roberto Messias, Janaina F. Gomes, Janaina Garcia, Otavio, Valdecir Paganin, Cassandra Sanches, Flavio Colmati, Demetrius Profeti, Kênia Freitas, Melina D'Avilla da Silva, Monise Casanova, Flavio Japonês, Daniel Scooby, Bruno, Gustavo Amorim, Melise.

A Patrícia Soares Santiago pela amizade sempre e a imensa ajuda na impressão.

Ao Dr. Kleber Bergamaski, Eduardo Ciapina, Luciano dos Santos e Prof. Dr. Edson Ticianelli pela correção final, críticas e sugestões.

Aos professores do Grupo de Eletroquímica.

Aos amigos de República: Dr. Fabio H. B. Lima, Dr. Flavio Leandro Souza e Dr. Jackson Dirceu Megiatto e Dr. Frank Nelson Crespilho.

A CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

O agradecimento final aos meus pais, irmãos e a Márcia deve ser diferente. De modo que, provavelmente serei o último em reconhecer que cada um deles contribuiu com ingredientes intelectuais em meu trabalho. No entanto, em graus diferentes, fizeram algo muito mais importante: me permitiram que seguisse adiante e além disso, promoveram a devoção aqui dispensada. Qualquer um que tenha se esforçado em um projeto como esse saberá reconhecer o quanto o custou terminar. Realmente não sei como os agradecer.

ÍNDICE GERAL

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 A Molécula De Monóxido De Carbono	2
1.2 Eletroxidação de Monóxido de Carbono	4
1.3 Comportamento Voltamétrico e Mecanismo de Eletroxidação de CO sobre Eletrodos de Platina	4
1.4 Superfícies Escalonadas	8
2 OBJETIVOS.....	11
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	12
3.1 Reagentes e Soluções	12
3.2 Limpeza dos Materiais	12
3.3 Eletrodos Monocristalinos de Platina.....	13
3.3.1 Estrutura Superficial das Superfícies Monocristalinas.....	13
3.4 Preparação de Superfícies Monocristalinas e Escalonadas	16
3.5 Tratamento Térmico dos Eletrodos	17
3.6 Célula Eletroquímica	18
3.7 Procedimento para Oxidação de Monóxido de Carbono.....	18
3.8 Técnicas Eletroquímicas.....	19
3.9 Instrumental.....	20
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1 Comportamento Voltamétrico de Platina Monocristalina	22
4.2 Pt (111)	22
4.3 Pt(110).....	25
4.4 Pt(s) [n (111) x (111)].....	27
4.5 Eletroxidação de Monóxido de Carbono Dissolvido em solução de Ácido Sulfúrico	28
4.6 Efeito do Ânion na Oxidação de Monóxido de Carbono	39
4.7 Deslocamento dos Ânions pelo Monóxido de Carbono.	42
4.8 Comportamento Hidrodinâmico	45
4.9 Modelo Mecanístico para Oxidação de CO _{bulk}	50

4.9.1	Simulação Numérica.....	55
4.9.1.1	Variação dos Parâmetros cinéticos	55
4.9.1.2	Efeito da velocidade de Varredura	61
4.9.1.3	Efeito da velocidade de rotação.....	63
4.10	Eletroxidação de Monóxido de Carbono em Superfícies Escalonadas de Pt(s)[n (111) x (111)] em Meio Ácido.	64
5	CONCLUSÃO.....	75
6	BIBLIOGRAFIA	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do modelo de adsorção de CO em metal de transição em duas etapas [3].	3
Figura 2: Modelo estrutural da adsorção de CO em Pt(111) sugerida por Villegas e Weaver [8].	8
Figura 3: Representação das faces de baixo índice de Miller (110), (110) e (111) e modelos de esferas rígidas destas faces em um cristal do sistema cúbico de face centrada...	14
Figura 4: Representação da superfície fcc(553) para ilustrar a estrutura de superfícies $Pt(s)[n(111) \times (111)]$.	15
Figura 5: (a) Representação das faces de alto índice de Miller na zona $[1\bar{1}0]$; (b) triângulo estereográfico mostrando as superfícies utilizadas neste trabalho e (c) modelos de esferas rígidas das faces de alto índice de Miller pertencentes à zona $[1\bar{1}0]$ e intermediárias as faces (111) e (110).	16
Figura 6: Representação geral de uma voltametria cíclica.	20
Figura 7: (a) Eletrodo Rotatório e (b) suporte em PTFE e vidro para fixar o eletrodo de trabalho.	21
Figura 8: Voltamograma cíclico de Pt(111) em soluções de $HClO_4$ 0,1 M, + x M H_2SO_4 , x = 0, 0,001, 0,01 M e 0,1 M H_2SO_4 ; velocidade de varredura: 50 mV/s.	24
Figura 9: Estruturas da superfície de Pt(110) – (1x1) e reconstruída (1x2).	25
Figura 10: Voltamograma cíclico de Pt(110) H_2SO_4 0,1 M; 50 mV/s.	26
Figura 11: Voltamogramas cíclicos de Pt(111), Pt(110) e $Pt(s)[n(111) \times (111)]$ em H_2SO_4 0,1 M; 50 mV/s. O “in-set” representa a carga associada ao pico de orientação (110) em função da densidade de degraus ($\theta_{step} = 1/n - 2/3$).	27
Figura 12: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) e Pt(110) em solução de 0,1 M H_2SO_4 saturada com CO; 20 mV/s; 600 rpm.	29

- Figura 13: (a) Voltamogramas cíclicos de Pt(111) em solução de 0,1 M H_2SO_4 saturada com CO em diferentes velocidades de varredura; 600 rpm. (b) e (c) “inset” para melhor visualização dos detalhes presentes na varredura negativa. 32
- Figura 14: Gráfico da carga de dessorção calculado pela integração do pico catódico na oxidação de CO em diferentes velocidades de varredura. H_2SO_4 0,1 M, 600 rpm. As linhas horizontais correspondem aos experimentos de deslocamento por CO no mesmo eletrólito. 34
- Figura 15: Voltamogramas cíclicos de Pt(110) em solução de 0,1 M H_2SO_4 saturada por CO em diferentes velocidades de varredura; 600 rpm. As setas indicam o aumento da velocidade de varredura. 35
- Figura 16: Transientes de corrente observados a partir de saltos potencioestáticos de 1,05 V para diferentes potenciais, em solução de 0,1 M H_2SO_4 saturada com CO em Pt(111); 600 rpm. 36
- Figura 17: Gráfico de densidade de carga calculado a partir da integração de experimento de cronoamperometria em diferentes potenciais. Solução: 0,1 M H_2SO_4 ; 600 rpm; Pt(111). 38
- Figura 18: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) em solução com diferentes ânions, saturada com CO; 20 mV/s; 600 rpm. As setas indicam o sentido da varredura. 40
- Figura 19: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) em solução de (a) 0,1 M HClO_4 , (b) 0,1 M HClO_4 + 1 mM H_2SO_4 , (c) 0,1 M HClO_4 + 10 mM H_2SO_4 , (d) 0,1 M HClO_4 + 1 mM NaCl; saturada por CO em diferentes velocidades de varredura; 600 rpm. As setas indicam o aumento da velocidade de varredura. 43
- Figura 20: Gráfico da carga de dessorção calculada pela integração do pico catódico na oxidação de CO em diferentes velocidades de varredura. H_2SO_4 0,1 M, 600 rpm. As linhas horizontais correspondem aos experimentos de deslocamento por CO no mesmo eletrólito. 44
- Figura 21: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) em solução de (a) 0,1 M HClO_4 e (b) 0,1 M H_2SO_4 saturada por CO em diferentes velocidades de rotação; 20 mV/s. Inset:

gráfico de j_{lim} vs $\omega^{1/2}$ para oxidação de CO_{bulk} . As setas indicam o aumento da velocidade de rotação.	47
Figura 22: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) em solução de 0,1 M H_2SO_4 saturada por CO em diferentes velocidades de rotação; 500 mV/s.	50
Figura 23: Simulação da voltametria cíclica de eletroxidação de CO_{bulk} proposto pelo modelo mecanístico; 20 mV/s.	56
Figura 24: Cobertura CO e OH durante a voltametria cíclica a 20 mV/s (a) varredura positiva (b) varredura negativa. Os parâmetros aqui utilizados são os mesmos da Figura 23.	57
Figura 25: Simulação de voltametria cíclica da eletroxidação de CO_{bulk} proposto pelo modelo mecanístico para diversos valores da camada de saturação; 20 mV/s. Todos os outros parâmetros se mantêm igual a Tabela 3.	58
Figura 26: Voltametria cíclica da eletroxidação de CO_{bulk} proposto pelo modelo mecanístico para diversos valores de k_{COads} ; 20 mV/s. Todos os outros parâmetros se matem igual a Tabela 3.	60
Figura 27: Simulação de voltametria cíclica da eletroxidação de CO_{bulk} proposto pelo modelo mecanístico para diversos valores de $k_{reação}$; <i>In-set</i> : dependência de θ_{OHads} e θ_{COads} em função do potencial durante a varredura negativa; 20 mV/s. Todos os outros parâmetros se mantêm igual a Tabela 3.	61
Figura 28: Voltametria cíclica da eletroxidação de CO_{bulk} proposto pelo modelo mecanístico para diversas velocidades de varredura. Todos os outros parâmetros estão descritos na Tabela 3.	62
Figura 29: Voltametria linear da eletroxidação de CO_{bulk} proposto pelo modelo mecanístico para diversas velocidades de rotação, Velocidade de varredura: 2000 mV/s As setas indicam aumento da velocidade de rotação. Todos os outros parâmetros estão descritos na Tabela 3.	64
Figura 30: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) e Pt(110) e Pt[n(111)x(111)] em solução de 0,1 M H_2SO_4 saturada com CO; 20 mV/s; 600 rpm.....	65

Figura 31: Gráfico do Potencial de pico de ignição (E_{peak}) em função da densidade de degraus nos eletrodos Pt(s) [n(111)x((111))]. a linha contínua representa a dependência linear da densidade de degraus com as abscissas representadas.	66
Figura 32: Gráfico do intervalo entre o pico de ignição e a queda de densidade de corrente ($E_{drop, 1/2wave}$).; a linha contínua representa a dependência linear da densidade de degraus com as abscissas representadas.	70
Figura 33: Voltamogramas cíclicos de(a) Pt(10 10 9), (b) Pt(997), (c) Pt(775) (d) Pt(553) (e) Pt(311) em solução de 0,1 M H_2SO_4 saturada por CO em diferentes velocidades de varredura; 600 rpm. As setas indicam o aumento da velocidade de varredura.	72
Figura 34: Gráfico da carga de dessorção calculado pela integração do pico catódico na oxidação de CO em diferentes velocidades de varredura em Pt(111), Pt(110) e Pt[n(111)x(111)]. H_2SO_4 0,1 M, 600 rpm. As linhas horizontais correspondem aos experimentos de deslocamento por CO no mesmo eletrólito incluindo contribuição de carga livre.	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Valores da <i>Constante de Levich</i>	49
Tabela 2: Cargas de deslocamento de (bi)sulfato por CO em diferentes velocidades de rotação.	50
Tabela 3: Valores dos parâmetros utilizados nos cálculos das Eq. 17-22.	55

RESUMO

Oxidação de CO dissolvido em Pt(111) e Pt(110) foi realizada em soluções de ácido sulfúrico e perclórico em eletrodo rotatório em configuração de menisco (HMRDE). O uso de diferentes soluções eletrolíticas revelou a influência do anion na cinética de oxidação. Uma vez oxidada a camada de CO adsorvido, ânions podem adsorver na superfície do eletrodo provocando mudanças na corrente estacionária em potenciais anódicos. Na varredura negativa, os ânions adsorvidos são deslocados da superfície quando a velocidade de oxidação de CO é menor que a velocidade de adsorção de CO. A carga associada a esse deslocamento foi obtida para altas velocidades de varredura, resultado semelhante aos experimentos de deslocamento espécies adsorvidas só que a baixos potenciais.

A oxidação de CO dissolvido também foi realizada em superfícies escalonadas pertencente à série Pt(s)[$n(111) \times (111)$] usando a mesma configuração dos experimentos com eletrodos de baixo índice de Miller em solução de ácido sulfúrico. O perfil voltamétrico não foi significativamente modificado pela presença de defeitos (degraus). No entanto, as curvas são deslocadas para potenciais negativos com o aumento da densidade de degraus. Assim, na varredura positiva, foi observada uma relação linear do potencial de início de oxidação (pico de ignição) e a densidade de degraus para os eletrodos com terraços de largura superior a 5 átomos de Pt. Na varredura negativa, o mesmo comportamento foi observado no potencial onde a reação não é mais favorecida. Neste caso, o eletrodo de Pt(111) mostrou um comportamento distinto das superfícies escalonadas, devido a formação e uma ordenada camada de (bi)sulfato adsorvido. O processo de adsorção de ânion foi também observada na varredura negativa sob altas velocidades de varredura, com cargas relacionadas a dessorção do ânion similares a Pt(111). Apenas para o eletrodo com terraços de largura de 3 átomos mostrou valores similares a Pt(110). Todos os resultados foram analisados em função do mecanismo de reação e o possível efeito dos degraus na formação da camada de adsorção de CO.

Para finalizar, um modelo para a oxidação de CO dissolvido foi proposto usando para isso equações diferenciais que descrevem o comportamento dos processos envolvidos na reação de oxidação. Através das voltametrias cíclicas obtidas pelas simulações foi possível investigar o papel da camada de adsorção de CO, a variação das constantes de velocidade das reações envolvidas e as condições do transporte de massa na resposta eletroquímica. Os resultados mostraram que a oxidação de CO dissolvido é um processo complexo com um delicado balanço das velocidades de reações envolvidas, e o deslocamento de ânions contribui para a velocidade da reação global.

ABSTRACT

Bulk CO oxidation experiments have been carried out in sulphuric and perchloric acid solutions on Pt(111) and Pt(110) electrodes under hanging meniscus rotating disk electrode (HMRDE) configuration. The comparison between the two different electrolytic media reveals an important influence of the anion in the oxidation kinetics. Once the adsorbed CO layer has been oxidized after the ignition peak, anions are re-adsorbed on the electrode surface and the presence of these anions affects the stationary currents measured at positive potentials. In the negative-going sweep, adsorbed anions are displaced from the surface when the CO oxidation rate is lower than the corresponding CO adsorption rate. The charge associated to this displacement has been measured at high scan rates and is in agreement with that expected from the CO displacement experiments performed at low potentials.

Bulk CO oxidation has been studied on platinum stepped surfaces belonging to the series Pt(s)[$n(111) \times (111)$] using the same configuration for low indice Miller electrodes. The general shape of the voltammograms is not significantly affected by the presence of the steps. However, the curves shift towards negative values as the step density increases. Thus, in the positive going scan, a linear relationship is observed for the dependence of the potential for the ignition peak with the step density for surfaces with terraces wider than 5 atoms. In the negative going scan a similar situation is observed for the potential where the current drops to zero. In this case, Pt(111) electrode deviates from the expected behavior, because the formation of the ordered bisulfate adlayer on the electrode. The anion adsorption process is also observed by recordings the voltammograms at high scan rate. All these results have been analyzed in light of the mechanism, discussing the possible effects of the steps and the defects in the CO adlayer.

A simple model for the electrocatalytical carbon monoxide bulk oxidation on a platinum electrode was studied by Mean Field Approximation simulation. Under potentiodynamic conditions, the model enabled the investigation of the role of CO adlayer, rate constants and different mass transport conditions on the macroscopic electrochemical response. The results showed that the CO bulk oxidation is a complex process with a delicate balance between the three reaction rates and the displacement of anions by CO adsorption contributes to the overall reaction rate.

1

INTRODUÇÃO

A catálise é campo de pesquisas de grande interesse químico, ou mesmo físico, devido a sua ampla importância na área comercial. Em especial, neste trabalho, o termo eletrocatalise será frequentemente usado e relacionado à catálise de reações que ocorrem na superfície de um eletrodo, que pode vir acompanhado pela ação do material eletródico, pela ação das espécies que estão em solução, ou ambos. Assim, sob o termo catálise, certa gama de fenômenos são agrupados por terem algo em comum. Esta generalização pode ser evitada pela distinção entre catálise homogênea e catálise heterogênea. Em harmonia com o campo da catálise heterogênea, a eletrocatalise heterogênea ocupa-se do efeito do material eletródico na velocidade e no mecanismo das reações que ocorrem na superfície do eletrodo.

A catálise heterogênea e a eletrocatalise heterogênea não são disciplinas totalmente independentes. É amplamente conhecido que em sistemas heterogêneos líquido/sólido é formada, entre as fases, uma interface carregada. Neste caso, medidas eletrocatalíticas pode trazer vantagens uma vez que o potencial da superfície eletródica é conhecido e/ou controlado.

Diversas áreas em eletrocatalise são de interesse industrial, como exemplo, desenvolvimento de fontes alternativas de energia renovável, meio ambiente e eletrosíntese. Em especial, para esse trabalho, o foco estará em uma das diversas reações que regem as células a combustível, que são dispositivos atualmente vistos como uma das mais

promissoras fontes alternativas de energia. Dois modelos bastante conhecidos de célula a combustível que funcionam a baixas temperaturas são aqueles que utilizam como combustível hidrogênio (PEM – Proton Exchange Membrane) e metanol direto (DMFC – Direct Methanol Fuel Cell). Nos dois casos hidrogênio ou metanol são oxidados a prótons e/ou dióxido de carbono (CO_2).

Embora algumas células a combustível estão se tornando viáveis, um dos impedimentos no desenvolvimento desses dispositivos, que utilizam hidrogênio ou metanol como combustível, encontra-se na rápida desativação do catalisador - no caso a platina - pela forte adsorção de CO [1]. Este contaminador está presente no hidrogênio quando este provém da reforma de metanol ou gasolina, ou mesmo da desidrogenação direta do metanol na superfície do eletrodo. Devido a forte interação com a Pt, as moléculas de CO adsorvido bloqueiam os sítios ativos, fazendo com que a eficiência das células a combustível diminua.

1.1 A Molécula De Monóxido De Carbono

Para explicar a forte ligação entre o CO e a platina o modelo proposto por Blyholder [2] é o mais explorado. A ligação pode ser descrita através de uma doação eletrônica dos orbitais 5σ , que está localizado próximo ao átomo do carbono, para os orbitais desocupados ou parcialmente ocupados d_σ do metal. Uma vez que a formação dessa ligação produz um aumento formal de carga sobre o metal, ocorre uma retrodoação de parte dessa carga, dos estados d_π ocupados do metal para o orbital $2\pi^*$ antiligante da molécula de CO. Dependendo do grau de retrodoação para o orbital antiligante, a ligação CO-metal terá maior ou menor força de adsorção. Hammer e Norskov [3] propuseram um modelo onde é possível entender as mudanças na estrutura eletrônica durante a adsorção de CO através de um processo de duas etapas. Inicialmente ocorre um deslocamento para menores energias da

interação entre os estados de valência do CO e os elétrons *sp* do metal. A presença da banda *d* leva a uma divisão desses estados inicialmente estabilizados em estados ligante e antiligante. Este é a segunda etapa, onde a interação entre o orbital $2\pi^*$ não ocupado e orbital *d* do metal produz um deslocamento para menores energias do orbital *d* e um aumento no $2\pi^*$. O deslocamento em energia devido a interação entre o orbital 5σ e a banda *d* é de mesma ordem de magnitude, no entanto, o orbital antiligante perto do fim da banda *d* está quase que completamente ocupado e o resultado é somente um pequeno ganho devido a hibridização. Quando se considera diferenças entre energias de adsorção devemos então focalizar principalmente na interação entre o orbital $2\pi^*$ e a banda *d*. Todo o processo é mostrado esquematicamente na Figura 1 para o mais baixo orbital molecular ocupado 5σ (LUMO) e o mais alto desocupado $2\pi^*$ (HOMO) da molécula de CO.

Figura 1: Esquema do modelo de adsorção de CO em metal de transição em duas etapas [3].

De modo geral, se a interação entre CO e metal é basicamente entre $2\pi^*$ -*d*, a reatividade de um determinado átomo metálico pode ser determinada, numa primeira aproximação, pela localização do centro da banda *d* relativo ao nível de Fermi (ε_d). Deslocamentos em ε_d induzem mudanças na interação entre o adsorbato e a estrutura eletrônica do metal. Assim, quanto mais alto os valores de energia dos estados *d* do metal, mais forte será sua interação com o adsorbato, o que significa adsorbato mais estáveis [4].

1.2 Eletroxidação de Monóxido de Carbono

Estudos de eletroxidação de monóxido de carbono (CO) em superfícies de metais nobres são uma das reações mais estudadas e intrigantes em eletrocatalise [5]. Um caso especial é a reação sobre eletrodos monocristalinos de platina ($\text{Pt}(hkl)$) que constitui em uma área que vem ganhando destaque tanto pelo interesse prático/tecnológico quanto fundamental em ciência de superfície. A adsorção e oxidação de CO adsorvido são importantes em eletroquímica de superfícies, já que a molécula dá lugar a distintas camadas de adsorção envolvendo diferentes geometrias de adsorção assim como seu produto de reação gera uma espécie não adsorvida (CO_2), de maneira que a superfície recupera a forma inicial.

Do ponto de vista prático, como abordado anteriormente, a reação de oxidação de CO é um dos maiores impedimentos no desenvolvimento de células a combustível. O entendimento da eletroquímica do CO, em superfícies bem definidas de platina, poderia resultar no desenvolvimento de novos catalisadores usados nestes dispositivos. Do ponto de vista fundamental, a oxidação de CO em $\text{Pt}(hkl)$ pode levar também a uma compreensão mais clara entre a eletrocatalise de CO e as propriedades atômicas de superfícies bem definidas.

Apesar do CO ser uma molécula de relativa simplicidade, seu comportamento em ambiente eletroquímico é extremamente complexo, e por se tratar também de intermediários de reações orgânicas, sua compreensão se torna essencial em eletrocatalise.

A seguir serão abordados alguns temas chaves na eletroxidação de CO.

1.3 Comportamento Voltamétrico e Mecanismo de Eletroxidação de CO sobre Eletrodos de Platina

Há um grande número de trabalhos na literatura que trata da oxidação de monóxido de carbono adsorvido (CO_{ads}) em Pt na *ausência* de CO em solução (*Stripping*). Seu

comportamento voltamétrico varia consideravelmente com alguns parâmetros experimentais, principalmente, e o que está mais em voga, é a dependência com o potencial de adsorção. Contudo, não aprofundaremos em mais detalhes nesse assunto por estar fora do escopo deste trabalho.

Uma vez que o produto da reação é CO₂, e por este não adsorver na superfície, o eletrodo após o *stripping* alcança rapidamente o perfil voltamétrico na ausência de CO_{ads}. Foi mostrado [6,7] que a corrente voltamétrica na oxidação de uma monocamada de CO_{ads} contém contribuições de dois diferentes processos: (i) dessorção oxidativa de CO, como CO₂ e (ii) restauração da dupla camada envolvendo a adsorção aniônica de (bi)sulfato nos sítios livres de Pt. Dessa forma, a oxidação de *stripping* de CO pode ser representada por duas reações de transferência de carga.

Onde A representa o ânion presente no eletrólito suporte.

Nestes processos, a cobertura das diferentes espécies pode ser diferente, assim, o número de átomos de platina coberto por CO e ânions não são necessariamente o mesmo. De fato a cobertura de CO em Pt(111) está por volta de 0,68 de uma monocamada (ML), o qual foi assinalado uma estrutura ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$) R23.4°- 13 CO [8] que envolve uma densidade de

*O mecanismo proposto por Gilman em 1964 é do tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H) para a reação entre CO e a superfície contendo espécies oxigenadas, adsorvidos nos sítios adjacentes para formar CO₂. As espécies oxigenadas resultam da oxidação da água na superfície do eletrodo e é comumente aceito que sejam OH adsorvido (OH_{ads}), embora a exata natureza dessas espécies ainda seja motivo de controvérsia.

carga de aproximadamente $325 \mu\text{C cm}^{-2}$. Por outro lado, a cobertura de adsorção de (bi)sulfato é de 0,2 ML (duas unidades de carga por ânion envolvido na reação (2)) que corresponde à estrutura de $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ [9]. A contribuição do ânion juntamente com a carga livre leva a uma densidade de carga de $90\text{-}100 \mu\text{C cm}^{-2}$ em ácido sulfúrico. O processo de adsorção de (bi)sulfato pode ser considerado rápido se comparado com a cinética de oxidação de CO [7], assumindo que a adsorção ocorre imediatamente assim que os sítios de Pt são liberados.

A Equação 1 é descrita pelo mecanismo de reação de Langmuir- Hinshelwood mostra que pode ser equacionada da seguinte forma:

Onde a formação de Pt-OH também está em competição com a adsorção de ânions. Dessa maneira, os ânions têm um papel importante na cinética de reação, fato esse comprovado pelo deslocamento do início da reação de oxidação de CO_{ads} em Pt policristalina para potenciais mais positivos em experimentos com perclorato, sulfato e cloreto, respectivamente [10].

Experimentos na **ausência** de CO em solução uma multiplicidade de picos que são observadas em Pt policristalina [11,12] ou mesmo monocristalina Pt(*hkl*) [12], ilustrando a complexidade da reação. Embora a oxidação de uma monocamada de CO_{ads} se mostra uma ferramenta importante na compreensão estrutura superficial do eletrodo e também da camada adsorvida, a verdadeira estimativa da atividade catalítica para oxidação de CO é obtida quando a superfície do eletrodo é continuamente abastecida pelo CO.

Em experimentos potenciodinâmicos em soluções saturadas com CO em regime de eletrodo rotatório em Pt(*hkl*) [13,14,15,16] ou Pt policristalina [17,18,19] algumas

similaridades ao experimento de *stripping* são observadas. Inicialmente, em potenciais abaixo de 0,7 V, os sítios superficiais são bloqueados até o início da oxidação representada por um pico agudo (que chamaremos de pico de ignição – do inglês: *ignition peak*). Neste caso, por se tratar de um experimento em eletrodo rotatório a cobertura de CO_{ads} se mantém alta de maneira que a formação de OH_{ads} seja dificultada. Por exemplo, em Pt(111) o início da oxidação com na presença de CO em solução está deslocado cerca de 300 mV para potenciais mais positivos, em relação ao experimento de *stripping* de CO [13,20]. Este deslocamento de potencial é esperado para o mecanismo Langmuir-Hinshenwood (Eq. 1) com adsorção competitiva dos reagentes, uma vez que o CO tem mais afinidade com os sítios livres de Pt que OH_{ads} . Em seguida a corrente não cai a zero e sim alcança uma corrente de oxidação limitada por difusão que se mantém na varredura negativa em potenciais mais negativos que o pico de ignição, indicando que nesse intervalo uma camada compacta de CO_{ads} ainda não é formada. Finalmente a corrente cai a zero uma vez que as moléculas de CO_{ads} não podem ser oxidadas já que a concentração de OH_{ads} se torna cada vez menor com a diminuição do potencial.

O perfil voltamétrico indica que a reatividade de Pt frente à oxidação depende das mudanças estruturais na camada de CO_{ads} . Usando técnicas de STM (Scanning Tunneling Microscopy) e FTIR (Fourier Transformed Infra Red), Villegas e Weaver [8] demonstraram que a camada de CO_{ads} em Pt(111) pode se apresentar em duas formas: em potenciais abaixo de 0,4 V é observada uma estrutura compacta do tipo (2x2) 3-CO que corresponde a cobertura de 0,75 ML, com a presença de dois tipos de CO_{ads} ligados a superfície, linear e tricoordenado e em potenciais acima de 0,4 V uma estrutura do tipo $((\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23,4^\circ - 13\text{CO})$ referente a 0,68 ML formado por CO linear e tipo ponte. A estrutura dessas duas camadas são melhor visualizadas em modelos de esferas rígidas mostradas na Figura a seguir:

Figura 2: Modelo estrutural da adsorção de CO em Pt(111) sugerida por Villegas e Weaver [8].

No intervalo entre o pico de ignição e a queda de corrente Malkandi *et al.* [17] descreveram em seu modelo processos oscilatórios, e diferentes reações foram propostas para explicar a origem desta instabilidade. Neste trabalho os autores mostram que a presença do ânion tem papel determinante neste processo. O mecanismo proposto para oxidação de CO em presença de ânions com adsorção competitiva se mostrou bastante representativo.

1.4 Superfícies Escalonadas

É conhecido que os catalisadores não são perfeitamente planos como as superfícies monocristalinas de baixo índice de Miller. O estudo de reações químicas em superfícies com diferentes tipos de defeitos, como degraus e quinas*, representa um importante passo para superar a “lacuna” entre as investigações acadêmicas tradicionais e a “realidade” industrial. Existe já ampla evidência na literatura que os defeitos cristalinos têm papel significativo em muitas reações em interfaces sólido/gás e sólido/liquido, agindo como sítios preferenciais de adsorção de alguns tipos de moléculas [21,22].

* Do inglês: stepped and kinks.

Para melhor compreensão de mecanismos reacionais é importante realizar experimentos em superfícies monocristalinas bem definidas. Estas superfícies modelos também podem ser construídas de maneira a expor defeitos como degraus atômicos e/ou quinas. O uso destas superfícies foi popularizado por Somorjai [22], permitindo uma investigação sistemática da influência de defeitos superficiais na cinética de reações e também em seu mecanismo. Estas superfícies chamadas de escalonadas consistem de terraços de orientação de alta-simetria (baixos índices de Miller) separados por degraus atômicos paralelos. A construção destes tipos de superfície é conseguida pelo “corte” em baixos ângulos de uma superfície de baixo índice de Miller com respeito ao plano de alta simetria inicial.

Por possuir uma estrutura diferenciada das superfícies planas, as superfícies escalonadas apresentam propriedades adicionais que antes não estavam presentes. Observando os átomos que constituem os degraus, nota-se que estes são diferentes daqueles que compõem o terraço, simplesmente pelo reduzido número de átomos vizinhos (possuem menor número de coordenação). Uma das causas primeiras é que a nuvem eletrônica do sólido se redistribui na presença do defeito de maneira que a descontinuidade do degrau se faça menos abrupta. Esse comportamento é também de chamado de Efeito Smoluchowski [23]. Esta distribuição de carga depende fortemente da “corrugação” da superfície. Para uma superfície fcc(111) esse comportamento se mostra menos evidente, no entanto a distribuição das cargas para uma superfície mais aberta como de orientação (110) ou escalonada fcc(331) é afetada mais fortemente por esse mecanismo.

Uma vez que a estrutura eletrônica dos degraus difere em relação aos do terraço, espera-se que as atividades químicas nestes sítios também sejam distintas. Estudos com diferentes reações elementares em monocristais, em combinação com cálculos quânticos, revelaram diversos efeitos gerais relacionados à estrutura da superfície [24]. Dois fatores principais (embora não completamente independentes) foram apontados: o *eletrônico* e

geométrico. Em particular, os átomos dos degraus proporcionam uma ligação mais forte do adsorbato com os sítios do degrau, mostrando-se dessa forma, mais reativos que os átomos do terraço [23]. Desses efeitos resultam em uma maior energia de adsorção para muitos adsorbatos, tanto moleculares como atômicos (por exemplo: monóxido de carbono [3,24], e hidrogênio [25,26]).

A presença dos defeitos e consequentemente de suas características únicas são utilizadas em eletrocatalise para avaliar a sensibilidade de algumas reações à estrutura atômica que compõe a superfície do catalisador. Com o procedimento de *flame-annealing* utilizado por Clavilier *et al.* [27] em 1980 para limpeza de superfícies de monocristais, os estudos em eletrocatalise desses materiais se tornaram comuns. E desde então uma grande quantidade de evidências experimentais em reações eletroquímicas mostraram que, assim como em catalise heterogênea, os sítios ativos dos defeitos superficiais nas superfícies escalonadas se apresentaram mais reativos que os dos terraços. Por exemplo, degraus de orientação (110) mostraram efeito catalítico na oxidação de CO_{ads} em Pt [28,29] e Rh [30]. Assim como adsorção preferencial de CO nos degraus (110) e (100) em Pt para baixas coberturas de CO [29] analisados por FTIR. Akemann *et al.* [31], usando técnica de SHG, observam em estudos oxidação de CO_{bulk} sobre Pt (111) e Pt(997), duas estruturas de compactação de uma monocamada de CO bem distintas ((2x2) 3-CO e $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23,4^\circ\text{-13CO}$), contudo presentes em intervalos de potenciais diferentes. Também foi encontrado que a presença de todo tipo de defeito cristalino facilitou a oxidação de água em solução de ácido sulfúrico [28].

Defeitos cristalinos de orientação (110) e (100), se mostraram mais ativos frente à reação de desidrogenação de ácido fórmico, mas uma vez que o CO formado adsorve mais fortemente nos degraus a reatividade em estado estacionário é mais baixa [32,33]. O mesmo comportamento eletroquímico é visto para etilenoglicol [34] e oxidação de etanol [35].

2

OBJETIVOS

Este trabalho teve como foco inicial avaliar o comportamento e em que extensão a adsorção de ânions está envolvida na resposta eletroquímica da eletroxidação de CO_{bulk} em Pt(111) e Pt(110), uma vez que a adsorção dos ânions se dá rapidamente após a dessorção oxidativa da camada de CO_{ads} . Para isso, procurou-se condições no qual esse processo possa ser determinante.

Em seguida propôs-se um modelo cinético utilizando um sistema de equações diferenciais que descrevem os diversos processos que ocorrem durante a oxidação de CO_{bulk} a fim de trazer-nos uma maior compreensão dos diferentes fatores que estão presentes na reação.

E por fim, com o uso de superfícies escalonadas que pertencem à série Pt(s)[$n(111) \times (111)$] foi avaliado o papel dos defeitos cristalinos na oxidação de CO_{bulk} bem como a presença de sulfato durante o processo de eletroxidação, utilizando para isso as mesmas condições que as determinadas para superfícies monocristalinas de baixo índice de Miller ((111) e (110)).

3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Toda a parte experimental apresentada neste trabalho foi realizada no *Instituto de Electroquímica da Universidade de Alicante – Espanha*, durante estágio “Sandwich” financiado pela CAPES sob a co-orientação do Prof. Dr. Juan M. Feliu.

3.1 Reagentes e Soluções

As soluções foram preparadas com água obtida do sistema Millipore-MilliQ (18,2 MΩcm) e reagentes de grau analítico: Ácido Perclórico (HClO₄) 70%, Merck “suprapur” grade; Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) Merck suprapur grade, Cloreto de Sódio e Acetato de Sódio Aldrich pro Analysis.

Os gases utilizados foram: Ar (Alpha Gaz N50), H₂ (Alpha Gaz N50), Monóxido de Carbono (Alpha Gaz N47)

3.2 Limpeza dos Materiais

Antes de cada experimento tanto a célula eletroquímica, quanto todos os materiais de vidros envolvidos são deixados em solução de permanganato de potássio por no mínimo 12 horas. Em seguida lavado com solução de peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico na

proporção de 4:1. O material é enxaguado repetidas vezes com água MilliQ e aquecido até ebulição. Esse processo é repetido de três a quatro vezes dando ênfase ao enxágüe abundante com água MilliQ, para garantir a total eliminação de contaminadores.

3.3 Eletrodos Monocristalinos de Platina

3.3.1 Estrutura Superficial das Superfícies Monocristalinas

O estudo da reatividade eletroquímica de processos sensíveis à estrutura superficial – como o caso estudado nesse trabalho – requer um controle da disposição dos átomos na superfície do eletrodo de trabalho. A falta de controle da estrutura superficial pode levar a um comportamento não representativo na resposta do sistema. As superfícies mais simples que podemos usar em estudos da influência da estrutura superficial são aquelas que apresentam a menor variação de tipos de sítios de adsorção.

Para a utilização deste tipo superfícies é necessário partir de estruturas monocristalinas. Estes tipos de sólidos se caracterizam por terem uma estrutura definida que se repete periodicamente nas três dimensões do espaço. Nestes sólidos os arranjos dos átomos podem ser descritos referindo-os a pontos de intersecção de uma rede tridimensional de linhas retas, formando uma rede. Esta *rede* pode ser descrita como um arranjo tridimensional de pontos no espaço. Cada ponto da rede tem vizinhanças idênticas de modo que a rede possa ser descrita especificando as posições atômicas numa *célula unitária*. A célula unitária possui um arranjo definido de átomos que se repetem tridimensionalmente, formando um cristal. Simplificando, as células unitárias podem ser descritas por três vetores da rede com origem em um dos seus vértices.

Para a escolha e orientação de superfícies cúbicas utiliza-se um sistema de notação para especificar as faces de um cristal. Esta notação denominada de *Índices de Miller* consiste

em estabelecer a orientação do plano de uma face relativamente aos eixos da célula unitária através da utilização dos menores números inteiros das intersecções com os eixos do plano do cristal. A Figura 3 ilustra a representação das faces de *baixo índice de Miller* no sistema cúbico de face centrada.

Figura 3: Representação das faces de baixo índice de Miller (110), (110) e (111) e modelos de esferas rígidas destas faces em um cristal do sistema cúbico de face centrada.

As superfícies de *alto índice de Miller*, também denominadas de *superfícies escalonadas*, são formadas normalmente por terraços de átomos correspondentes a um dos planos de base, separados por degraus monoatômicos. Somorjai *et al.* [36] propuseram uma nomenclatura dessas superfícies a partir dos índices de Miller de baixo índice do plano relativo ao terraço e do degrau, dando também a extensão desse terraço pelo número de átomos em linha.

$$M(s) [n(hkl) \times (h'k'l')] \quad (5)$$

Sendo “M” o símbolo do metal, “s” de origem inglesa (*stepped*) refere-se a uma superfície escalonada, “n” ao número de átomos da extensão do terraço e finalmente (hkl) e $(h'k'l')$ são os índices de Miller dos planos que formam o terraço e degrau, respectivamente.

A vantagem desta notação está relacionada ao fato do comportamento químico de uma superfície depende dos comportamentos dos planos que constituem o terraço e o degrau. Todavia, esta notação se apresenta algumas vezes confusa, sendo arbitrária a decisão de que átomos constituem o terraço e quais os do degrau, conseqüentemente, a orientação do degrau pode apresentar certa ambigüidade. Este caso se apresenta, por exemplo, ao escrever os degraus presentes nas superfícies vizinhas ao (111) na zona $[1\bar{1}0]$. A orientação destes degraus é (111) ou (110) dependendo se definimos a superfície do terraço pela ultima ou penúltima fileira de átomos do terraço, respectivamente, como mostra a. E como a adsorção eletroquímica de hidrogênio nestes tipos de superfície aponta a existência de sítios (110), faz-se então adequado a notação $Pt(s) [n-1(111) \times (110)]$, que também pode ser lido como: $Pt(s)[n(111) \times (111)]$.

Figura 4: Representação da superfície fcc(553) para ilustrar a estrutura de superfícies $Pt(s)[n(111) \times (111)]$.

Neste estudo usamos eletrodos orientados limitados na zona $[1\bar{1}0]$, que corresponde a terraços com orientação (111) separados por degraus (111) ou (110). Na Figura 5 está representada as superfícies de platina utilizadas neste trabalho.

Em nosso caso, na zona $[1\bar{1}0]$ os índices de Miller das superfícies são $(n\ n\ n-2)$. Assim, para uma superfície com 20 átomos de terraço (111) e degrau (111) a notação para esse eletrodo seria: (20 20 18), que simplificado corresponde à superfície (10 10 9).

Figura 5: (a) Representação das faces de alto índice de Miller na zona $[1\bar{1}0]$; (b) triângulo estereográfico mostrando as superfícies utilizadas neste trabalho e (c) modelos de esferas rígidas das faces de alto índice de Miller pertencentes à zona $[1\bar{1}0]$ e intermediárias as faces (111) e (110).

3.4 Preparação de Superfícies Monocristalinas e Escalonadas

Os eletrodos monocristalinos utilizados neste trabalho foram preparados seguindo o método de preparação desenvolvido por Clavilier *et al.* [37] Resumidamente o procedimento se baseia na fundição no extremo de um fio de platina de alta pureza (99,99%) pela chama de propano e oxigênio até a formação de uma gota. Pelo resfriamento lento o material se

solidifica em forma de um monocristal esférico. O processo de orientação, corte e polimento mecânico é realizado mediante a um goniômetro de quatro eixos de rotação, situado no extremo de uma bancada. No outro extremo da mesa se encontra um laser que por reflexão no eletrodo permite localizar as faces especulares naturais (111) e (100) na superfície do monocristal.

Uma vez fixada a posição do goniômetro, o monocristal é imobilizado por uma resina epóxi e então é feito o corte e polimento na face desejada. Para isso se dispõe, na direção perpendicular ao laser, de um disco onde se fixa a lixa necessária que permite eliminar aproximadamente metade da esfera. O corte é realizado de maneira que se consiga o máximo do diâmetro da esfera, de maneira que a tangente à superfície forme um ângulo de 90° com a superfície plana para evitar que a parte esférica fique molhada no momento de formar o menisco.

O polimento final é feito com pasta de diamante de diâmetro de $6\text{ }\mu\text{m}$ até $0,25\text{ }\mu\text{m}$. O resultado são superfícies monorientadas com uma precisão de $3'$ e áreas quase circulares que oscilam entre 3 e 4 mm^2 .

3.5 Tratamento Térmico dos Eletrodos

O tratamento térmico consiste em aquecer os eletrodos de Platina em chama de bico de Bunsen (butano). Aproveitam-se as propriedades catalíticas de platina para oxidar as espécies adsorvidas em sua superfície. Por outro lado a mobilidade dos átomos superficiais a alta temperatura favorece a reorganização da superfície e desaparecimento dos defeitos eventualmente existentes.

As condições da atmosfera de resfriamento dependem fortemente da quantidade de oxigênio adsorvido na superfície em sua estrutura final. A quantidade de óxidos é alta se o resfriamento se realiza em ar, obtendo assim uma superfície mais desordenada. Essa

superfície oxidada pode-se minimizar resfriando o eletrodo em atmosfera de H_2+Ar [38,39]. A transferência para célula é feita pela proteção da superfície por uma gota de água em equilíbrio com a atmosfera de H_2+Ar .

3.6 Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica empregada neste estudo foi construída em vidro Pirex sem separação entre compartimentos, com quatro aberturas na parte superior para entradas do contra eletrodo (CE), eletrodo de trabalho (WE), um capilar *Luggin* contendo o eletrodo de referência (REF) e entrada de Ar, o qual permite borbulhar o gás diretamente na solução, ou apenas introduzir sobre a superfície eletródica.

O eletrodo de referência utilizado é um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) que consiste de um fio de platina platinizado em contato com o eletrólito saturado por H_2 . Todo o corpo do eletrodo é preenchido pelo eletrólito suporte e separado do corpo principal da célula por uma “chave” de vidro que permite o contato elétrico pela formação de uma fina película do eletrólito nas paredes da “chave”.

3.7 Procedimento para Oxidação de Monóxido de Carbono

Os experimentos de oxidação de monóxido de carbono dissolvido no eletrólito suporte foram realizados em eletrodo rotatório em configuração de menisco [40] seguindo os seguintes passos:

- Eliminação de oxigênio dissolvido no eletrólito suporte pelo borbulhamento de Ar;
- Comprovação do estado da superfície e limpeza da solução a partir do perfil voltamétrico a 50 mV/s sem a presença de CO;
- Fixa-se o potencial do eletrodo ($E_{ad}=0,1V$);
- Borbulha-se CO em solução por 5 minutos;

- Deixa-se CO fluir continuamente sobre a superfície do eletrólito suporte durante a realização de todo o experimento para evitar que haja um constante fornecimento de CO.

Durante todo o experimento o eletrodo é mantido em configuração de menisco com a superfície do eletrólito, de maneira que somente a superfície orientada do monocristal fique em contato com a solução.

O limite positivo de potencial foi escolhido de maneira a evitar possíveis modificações na distribuição de sítios superficiais pelo efeito da adsorção eletroquímica de oxigênio. Assim, utilizamos o limite máximo de 1,0V aproximadamente.

3.8 Técnicas Eletroquímicas

Neste trabalho utilizou-se fundamentalmente voltametria cíclica. A voltametria cíclica é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. A eficiência desta técnica resulta de sua habilidade de fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos [41].

A voltametria cíclica consiste em variar linearmente o potencial do eletrodo em função do tempo entre dois limites predeterminados. O registro da corrente em função desse potencial aplicado obtém-se o que chamamos de voltamograma. A Figura 6 mostra um esquema da perturbação aplicada e a resposta do sistema.

A variação de alguns parâmetros da técnica como os limites de potencial ou a velocidade de varredura proporciona uma grande versatilidade para a obtenção de informações, tanto qualitativo quanto quantitativo, a respeito de mecanismos de reações.

Figura 6: Representação geral de uma voltametria cíclica

3.9 Instrumental

O potenciostato utilizado para as medidas eletroquímicas foi o Potenciostato *μAutolab III*.

As medidas com eletrodo rotatório foram realizadas com o equipamento *EDI 101 - Radiometer Analytical* com máximo de velocidade de rotação até 5000 rpm, como mostra Figura 7(a). O suporte de conexão entre o eletrodo rotatório e o eletrodo de trabalho é feito de PTFE e um capilar de vidro Pirex (Ver Figura 7(b)), o qual no interior da parte de vidro encontra-se um fio de cobre. Este fio é responsável pelo contato elétrico entre o rotatório e o eletrodo por simples pressão mecânica. O eletrodo é posto neste arranjo de maneira que a superfície do eletrodo fique perpendicular ao eixo de rotação e centrado (o máximo possível) com respeito ao eixo de rotação. Este tipo de montagem permite a manipulação do monocristal de maneira rápida e cômoda durante todas as etapas do experimento.

(a)

(b)

Figura 7: (a) Eletrodo Rotatório e (b) suporte em PTFE e vidro para fixar o eletrodo de trabalho.

3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Comportamento Voltamétrico de Platina Monocristalina.

A adsorção e oxidação de monóxido de carbono caracterizam-se por serem fortemente dependentes da *estrutura superficial*, potencial de adsorção e grau de cobertura da platina [42,43,44, 20]. Dessa forma, torna-se útil despendar certo tempo com as análises dos voltamogramas de platina monocristalina, já que podem ser usados como “impressões digitais” devido à alta sensibilidade à estrutura de reações como oxidação/redução de água, adsorção/dessorção de hidrogênio e ânions, trazendo informações a respeito da ordem superficial, presença ou ausência de defeitos, contaminação, etc. [28].

4.2 Pt (111)

Os voltamogramas cíclicos da Pt(111) em solução de HClO_4 , assim como também em diversas concentrações de H_2SO_4 estão mostrados na Figura 8. Para o voltamograma em Pt(111) em HClO_4 0,1 M pode reconhecer-se três regiões distintas. A região correspondente à faixa de potenciais entre 0,05 a 0,3 V é classicamente denominada como região do hidrogênio. A porção inferior do voltamograma (varredura catódica) corresponde à adsorção de hidrogênio formado a partir da redução de H^+ , ao passo que a porção superior (varredura

anódica) corresponde à oxidação do hidrogênio adsorvido. A boa simetria do perfil voltamétrico nessa região indica que o processo de adsorção/dessorção de hidrogênio é reversível. Por comparação com a curva obtida em presença de ácido sulfúrico, verifica-se que esta zona é muito pouco afetada pela presença dos ânions. A corrente registrada nessa zona é praticamente constante indicando a qualidade e ordem superficial do eletrodo utilizado. A carga correspondente à adsorção/dessorção de hidrogênio é de aproximadamente $160 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, a qual foi obtida a partir das correntes voltamétricas na região entre 0,05 e 0,4 V, após efetuar correção dos efeitos da dupla camada pela extrapolação da corrente característica observada a potenciais superiores a 0,5 V.

Entre 0,3 e 0,6 V encontramos a região de dupla camada elétrica, formada pelos íons solvatados do eletrólito. Neste intervalo de potenciais se aceita que não ocorra nenhum processo faradaico de transferência de carga. A terceira região (0,6 e 0,9 V) corresponde aos estados historicamente denominados *não usuais* de adsorção ou *picos anômalos* que, no presente caso, corresponde a um pico a aproximadamente 0,8 V o qual vem sendo tema de debate desde a década de 80 com o trabalho pioneiro de Clavilier [45,46]. Da combinação de técnicas clássicas eletroquímicas com microscopia de tunelamento (STM) ou espalhamentos de raios-X [47], sabe-se que estes *picos anômalos* são decorrentes da formação de estruturas ordenadas na superfície, e interpretados como formação de espécies OH_{ads} . Herrero *et al.* [48] utilizando a técnica de deslocamento de espécies adsorvidas por I_2 identificou que os estados não usuais presentes no voltamograma de Pt(111) em meio de ácido perclórico são de natureza unicamente aniônica.

Os estados *não usuais* de adsorção na presença de ânions sulfato aparecem no intervalo de potenciais entre 0,34 e 0,5 V para 0,1 M H_2SO_4 . O decréscimo da concentração de sulfato na solução eletrolítica leva o deslocamento dos estados *não usuais* para potenciais mais positivos. Nota-se um pico extremamente agudo o qual sua posição depende fortemente

da concentração dos ânions (bi)sulfato presentes na solução. Estudos de STM [9,49,50] *in-situ* observaram que as espécies de (bi)sulfato adsorvidos em Pt(111) estão presentes na forma $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ que corresponderia à adsorção do ânion (bi)sulfato via três átomos de oxigênio com a superfície (111), em um intervalo de potencial entre 0,34 e 0,65 V, em 0,05 M H_2SO_4 com co-adsorção de H_3O^+ ou H_2O . Estudos termodinâmicos [51] e com radiotraçadores [52] mostraram que a cobertura associada a essa estrutura está entre 0,2 de uma monocamada (ML).

Figura 8: Voltamograma cíclico de Pt(111) em soluções de HClO_4 0,1 M, + x M H_2SO_4 , $x = 0$, 0,001, 0,01 M e 0,1 M H_2SO_4 ; velocidade de varredura: 50 mV/s.

Ainda não há um consenso em relação à natureza do pequeno pico irreversível localizado em 0,75 V (varredura anódica). Este perfil tem sido relacionado à oxidação dissociativa da água presente na camada de sulfatos. Não obstante, foi demonstrada a influência de cátions alcalinos em sua reversibilidade, o que mostra a complexidade estrutural da camada de ânions [53,54].

De maneira geral, a natureza e concentração do eletrólito suporte representa um importante papel no perfil voltamétrico na região de adsorção/dessorção de hidrogênio indicando a existência de espécies que competem pelos sítios de adsorção em platina.

4.3 Pt(110)

Uma característica da Pt(110) é que esse tipo de superfície pode se apresentar em dois tipos de *arranjo* superficial: (1x1) e (1x2). A reconstrução superficial é o rearranjo dos átomos da superfície que se encontra em posições diferentes daquelas presentes no interior do sólido. A Figura 9 mostra a superfície de Pt(110) e a superfície reconstruída (1x2), onde a cada duas fileiras de átomos na direção [110] uma é “removida”.

Figura 9: Estruturas da superfície de Pt(110) – (1x1) e reconstruída (1x2).

As condições de resfriamento após o tratamento térmico são parâmetros fundamentais na estruturação superficial da Pt(110). Kibler *et al.* [55], mostraram que usando mistura de CO+N₂ ou H₂+ N₂ no resfriamento de um monocristal de Pt(110) leva a manutenção da estrutura da superfície (1x1), e que o uso com apenas N₂ puro leva a *reconstrução* (1x2). Foi observado que não ocorre reconstrução de Pt(110)-(1x1) em contato com o eletrólito, e sua superfície se mostra estável em um intervalo de potencial entre 0 e 1 V [56, 57].

Na Figura 10 está representado o voltamograma cíclico de Pt(110) em H_2SO_4 0,1 M resfriado em atmosfera de $\text{Ar}+\text{H}_2$. O perfil voltamétrico apresenta um pico principal reversível em 0,14 V e um ombro em 0,17 V seguido de densidade de corrente constante no intervalo entre 0,3 e 0,6 V. Estudos de deslocamento de ânions especificamente adsorvido por CO [58] indicaram que a carga total do pico principal no voltamograma de Pt(110) em 0,5 M H_2SO_4 é uma soma de contribuições da adsorção/dessorção de hidrogênio e ânions. Iwasita *et al.* [59] usando FTIR observaram a presença de sulfato adsorvido a partir de 0,2V. O perfil voltamétrico apresentado aqui está de acordo com os já relatados por outros grupos [60,55] que empregaram o mesmo protocolo de preparação e nos permite concluir que a superfície é de Pt(110)-(1x1).

Figura 10: Voltamograma cíclico de Pt(110) H_2SO_4 0,1 M; 50 mV/s.

4.4 Pt(s) [n (111) x (111)]

Quando Pt(111) é modificada pelo aumento sistemático de degraus com orientação (110) novas características aparecem nos voltamogramas cíclicos. A Figura 11 apresenta os voltamogramas n de Pt(111), Pt(110) e para a série Pt(s)[n (111) x (111)], com terraços de comprimento de $n=3, 5, 7, 9, 20$.

Figura 11: Voltamogramas cíclicos de Pt(111), Pt(110) e Pt(s)[n(111) x (111)] em H_2SO_4 0,1 M; 50 mV/s. O “in-set” representa a carga associada ao pico de orientação (110) em função da densidade de degraus ($\theta_{step} = 1/n - 2/3$).

A partir dos voltamogramas apresentados pode-se interpretar qualitativamente as varias características voltamétricas em relação à presença de sítios de orientação (111) e (110) presentes na superfície do eletrodo. Nota-se que os estados de adsorção característicos em

Pt(111) se modificam à medida que o comprimento nominal dos terraços (111) diminui. Na região de hidrogênio há o aparecimento de um pico em aproximadamente 0,125 V que aumenta em intensidade e se desloca para potenciais mais positivos com a diminuição da largura do terraço. Podemos, dessa forma, assinalar que este pico corresponde à adsorção/dessorção de hidrogênio nos sítios de orientação (110). Então, a carga relacionada a esse pico é proporcional à densidade de degraus ($\theta_{step} = 1/n - 2/3$) e corresponde a aproximadamente 1 elétron por sítio de Pt no degrau [[61], como mostra o “inset” da Figura 11.

A presença dos degraus mostra um profundo efeito na adsorção de (bi)sulfato. Primeiramente, o pico agudo em 0,48 V, bem característico da superfície de Pt(111), se mostra pouco visível na Pt(10 10 9), que possui 20 átomos de terraço (111). Devido à presença do voltamograma de Pt(110) na mesma escala (Figura 11), a visualização deste pico não é possível. No entanto, para $n < 20$ a presença desse pico não é mais observada. Os estados não-usais de adsorção que aparece em Pt(111) entre 0,35 e 0,5 V diminuem ao mesmo tempo em que se desloca a potenciais mais positivos com o aumento dos degraus.

4.5 Eletroxidação de Monóxido de Carbono Dissolvido em solução de Ácido Sulfúrico

Voltamogramas cíclicos de Pt(111) e Pt(110) em solução de 0,1 M H₂SO₄ saturada com CO estão apresentadas na Figura 12, notando-se que as mesmas apresentam características similares àquelas já previamente publicadas [13-16].

A oxidação de CO em Pt(110) é completamente inibida em potenciais abaixo de 0,85 V. A partir deste potencial inicia o processo de oxidação caracterizado por um pico agudo – *pico de ignição*. Esta reação envolve a oxidação da monocamada de CO_{ads}, formado a potenciais abaixo do *pico de ignição*, e também CO_{bulk} que se adsorve assim que os sítios de

Pt(110) são liberados. Deve-se considerar a presença dos ânions em solução, uma vez que o potencial onde ocorre a reação de oxidação de CO é relativamente alto com respeito ao potencial de carga zero na Pt(110) [58] e é razoável admitir que ocorra rapidamente a adsorção desses ânions; um processo a mais para competir pelos sítios livres de Pt. Após o pico de ignição observa-se uma densidade de corrente constante (que chamaremos de *plateau*) na varredura positiva e também na varredura negativa em potenciais abaixo do *pico de ignição*.

Figura 12: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) e Pt(110) em solução de 0,1 M H_2SO_4 saturada com CO; 20 mV/s; 600 rpm.

No *plateau* a densidade de corrente constante observada é limitada pelas espécies CO que chegam à superfície do eletrodo. Assim, a superfície se torna essencialmente livre de CO adsorvido já que todo CO que se adsorve é rapidamente oxidado. Desta maneira, podemos considerar que a cobertura de CO permanece extremamente baixa nesta região ($\theta_{\text{CO}} \rightarrow 0$). A partir de 0,78 V (varredura negativa), a reação é completamente inibida. Por ser um processo

dependente do potencial, a formação de OH_{ads} diminui com o deslocamento do potencial na varredura negativa. A reação de oxidação, que é dependente da cobertura de OH_{ads} , também diminui até a inibição total que ocorre em potenciais onde a formação de OH_{ads} não é favorecida. A partir deste potencial a superfície volta a ser recoberta por CO. Neste experimento o potencial superior na oxidação se limitou em 1,0 V para evitar a adsorção de oxigênio e subsequente desordem da superfície. Já é bem estabelecido que a adsorção de oxigênio em Pt, tanto em experimento em fase gasosa quanto na eletroxidação de água para produzir espécies oxigenadas, causa significantes prejuízos à estrutura superficial do eletrodo, destruindo a ordem cristalográfica superficial [62].

Em Pt(111), o *pico de ignição* aparece deslocado cerca de 0,15 V mais positivo que em Pt(110), mostrando claramente a sensibilidade da reação em relação à estrutura superficial do eletrodo. Após o *pico de ignição*, ao contrario da Pt(110), a reação não alcança um *plateau*, apresentando uma leve queda de corrente na varredura negativa, indicando um processo sensível à estrutura. No caso de oxidação de CO_{bulk} em Pt(111), o processo é levemente dependente do potencial aplicado no intervalo entre 0,92 e 1,10 V - o potencial superior neste caso se torna acessível devido a já conhecida estabilidade de Pt(111) frente à adsorção de oxigênio vinculada a forte adsorção de (bi)sulfato. Esta inibição deve-se a forte interação de (bi)sulfato com a superfície de orientação (111) [52,63], competindo com OH_{ads} pelos sítios livres de Pt. O aumento do potencial leva a um aumento da força de adsorção de (bi)sulfato, dificultando ainda mais a formação de OH_{ads} . Uma força menor de adsorção em Pt(110) origina uma corrente constante de oxidação de CO_{bulk} [59,63]. Resultados semelhantes para Pt(111) e Pt(110) foram encontrados por Grgur *et al.*[64] e Koper *et al.*[67], no entanto, vale destacar que a corrente máxima e potencial do *pico de ignição* e potencial do fim da reação mostra-se distinto nos dois trabalhos referidos. Por ser uma reação extremamente sensível à estrutura, é esperado que a qualidade do cristal empregado seja determinante na análise do

processo de oxidação de CO_{bulk} . Como mostrado pelos voltamogramas cíclicos, podemos comparar que os eletrodos usados nesse trabalho possuem qualidade e ordem superficial muito maiores que os utilizados nas referências citadas.

Em uma simples análise termodinâmica pode-se calcular a mudança da energia livre de Gibbs para o processo de deslocamento dos ânions por CO. Assumindo as seguintes etapas:

A equação 8 representa a reação global de deslocamento do sulfato adsorvido pelo CO proveniente da solução. Esse resultado nos leva a admitir que no intervalo de potencial entre o fim do *pico de ignição* e a o fim da reação, na varredura negativa, os ânions devem ser deslocados da superfície pela presença de CO, num modo similar ao verificado em experimentos de deslocamento por CO realizado a potenciais significativamente menores [66]. Para examinar este ponto, realizou-se uma série de experimentos a velocidade de rotação constante de 600 rpm em diferentes velocidades de varredura como mostra a Figura 13. Fica claro que o aumento da velocidade de varredura desloca o pico de ignição a potenciais mais positivos, enquanto que a densidade de corrente na região controlada por difusão se mantém razoavelmente constante na varredura negativa. No entanto, algumas diferenças são observadas no intervalo de potencial entre o pico de ignição e a queda de corrente. Observa-se um deslocamento do potencial de queda de corrente para potenciais mais negativos e o surgimento de pequenas oscilações sobrepostas na corrente total de queda (Figura 13(b)). Finalmente, a partir de 500 mV/s, as oscilações desaparecem e correntes de redução são

observadas abaixo de 0,75 V (Figura 13(c)). De fato, um pico de redução também foi observado na varredura negativa durante a oxidação de CO_{bulk} em ácido perclórico para Pt(110), no entanto, os autores não se estendem na análise desse comportamento, referindo-se a redução de espécies oxigenadas presentes na superfície do eletrodo[67].

Figura 13: (a) Voltamogramas cíclicos de Pt(111) em solução de 0,1 M H₂SO₄ saturada com CO em diferentes velocidades de varredura; 600 rpm. (b) e (c) “inset” para melhor visualização dos detalhes presentes na varredura negativa.

Os perfis voltamétricos sugerem que essas correntes oscilatórias, que em altas velocidades de varredura se tornam apenas corrente de redução, corresponderiam ao processo de deslocamento de ânions por CO, como mostra a reação:

O processo de deslocamento é complexo e envolve diferentes contribuições como adsorção de ânions, CO e água. A ocorrência simultânea desses processos poderia explicar a presença de oscilações locais na queda de corrente na varredura negativa. Observa-se também que a evolução da densidade de carga com a velocidade de varredura reflete a influência de diferentes contribuições. Dessa forma, espera-se que sendo a oxidação de CO_{bulk} um processo controlado pela velocidade de rotação e a adsorção de ânions um processo rápido a altos potenciais, a densidade de carga de redução aumentaria com o aumento da velocidade de varredura e eventualmente alcançaria um valor limite quando somente a carga de deslocamento de ânions seria o processo relevante.

Os resultados apresentados na Figura 14 sustentam esta hipótese. A densidade de carga integrada na varredura negativa aumenta com a velocidade de varredura até a um valor constante. A velocidade de carga foi calculada de acordo com:

$$q = \int j dt = \int \frac{j}{v} dE \quad (10)$$

Sendo q a carga envolvida no processo de deslocamento do ânion e v velocidade de varredura

O valor de densidade de carga constante está de acordo com a carga relativa à adsorção de sulfato calculada a partir do voltamograma cíclico de Pt(111) em 0,1 M H₂SO₄, (Figura 8) representado na Figura 14 por uma linha contínua (106 μC/cm²). Neste valor está considerado a carga relativa à contribuição da dupla camada no intervalo de potenciais nos quais os experimentos foram realizados (0,34 - 0,7 V). Em experimentos de deslocamento de ânions por CO [58] o transiente de deslocamento de carga observado foi de 92 μC/cm² em 0,5 V vs. ERH, somando a carga referente ao intervalo de potenciais de 0,5 a 0,7 V no voltamograma cíclico o valor total obtido foi de 113 μC/cm², indicando uma boa concordância com os resultados apresentados na literatura.

No caso de Pt(110) os experimentos foram realizados de forma um pouco distinta já que o fim do pico de ignição está muito próximo ao início da oxidação da superfície. Uma vez que a velocidade de varredura desloca para potenciais mais positivos o início de oxidação de CO, em potenciais onde ocorre oxidação da superfície e subsequente desordem, os experimentos foram realizados a velocidades de varredura no sentido positivo a 20 mV/s enquanto no sentido negativo em velocidades crescentes, como mostra a Figura 15.

Figura 14: Gráfico da carga de desorção calculado pela integração do pico catódico na oxidação de CO em diferentes velocidades de varredura. H₂SO₄ 0,1 M, 600 rpm. As linhas horizontais correspondem aos experimentos de deslocamento por CO no mesmo eletrólito.

Assim como em Pt(111), o perfil voltamétrico se apresenta de forma semelhante, no entanto, não foi notada a presença de oscilações. Os resultados apresentados na Figura 14 também segue a mesma tendência de deslocamento de carga devido à desorção de ânions, incluindo aqui também a contribuição da carga referente à dupla camada. O cálculo da densidade de carga relativo à adsorção de sulfato no voltamograma de Pt(110) não se apresenta de forma tão trivial quanto ao da Pt(111), já que o pico agudo no voltamograma

cíclico na ausência de CO é uma contribuição tanto da adsorção/dessorção de hidrogênio quanto de sulfatos. Utilizando técnica de deslocamento de carga por CO observou-se em 0,34 V a densidade de carga de $44 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ que somada a carga no intervalo de 0,34-0,7 V, tem-se um total de $62 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (maiores detalhes a respeito do experimento de deslocamento de carga são apresentados no Apêndice A). Mais uma vez o resultado obtido para Pt(110) também evidencia o deslocamento de (bi)sulfato adsorvido por CO.

Figura 15: Voltamogramas cíclicos de Pt(110) em solução de 0,1 M H₂SO₄ saturada por CO em diferentes velocidades de varredura; 600 rpm. As setas indicam o aumento da velocidade de varredura.

Todos os resultados sugerem que o deslocamento de sulfato por CO é a origem da densidade de carga de redução na varredura negativa. Consequentemente, a adsorção de ânions representa um papel significativo no processo de oxidação de CO.

O estudo de oxidação de CO dissolvido em solução de ácido sulfúrico também foi repetido no modo potenciostático. Os gráficos de densidade de corrente vs. tempo estão representados na Figura 17.

Figura 16: Transientes de corrente observados a partir de saltos potencioestáticos de $1,05 \text{ V}$ para diferentes potenciais, em solução de $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ saturada com CO em $\text{Pt}(111)$; 600 rpm .

Em velocidade de rotação constante de 600 rpm, foi escolhido o potencial inicial de 1.05 V, potencial este consideravelmente superior ao início do processo de oxidação de CO onde a reação se encontra limitada pelo transporte de massa, sendo o potencial final fixado no intervalo de potencial entre 0,9 e 0,3 V.

Nota-se que com a diminuição do potencial final do salto, os perfis de transiente de corrente se mostram bastante distintos. Em potenciais entre 0,9 e 0,85 a corrente de oxidação se mantém em intervalos de tempo relativamente longos até a inibição total da reação.

Abaixo de 0,8 V, processos redutivos começam a aparecer, e se tornam mais evidentes com a diminuição do potencial final do salto. Entre 650 e 450 mV apenas corrente de redução são observadas. De 450 mV em diante, processos oxidativos tornam a se manifestar durante os saltos. Para melhor visualizar e compreender os processos que ocorrem durante os saltos potencioestáticos, as curvas de transiente de corrente foram integradas para obter a carga total envolvida no processo de oxidação, utilizando como linha de base a corrente constante caracterizada pelo fim da reação (Ver Figura 17). No gráfico notam-se duas curvas, uma de densidade total de carga obtido pela soma dos processos de oxidação e redução, e outra apenas de redução.

Para os potenciais finais entre 0,9 e 0,85 V, as densidades total de carga obtida pela integração das curvas mostraram-se muito maiores que zero, indicando que nesse intervalo a formação de OH_{ads} é bastante favorecida. Em potenciais entre 0,8 e 0,7 V, nota-se nos cronoamperogramas uma influência progressiva da corrente de redução. No intervalo entre 0,7 e 0,4 V apenas processos de redução são observados. Esse comportamento já era esperado uma vez que, nesta região de potenciais, a presença de OH na superfície é desfavorável, e o único processo que ocorre então é a adsorção de CO e subsequente deslocamento do ânion adsorvido. Abaixo de 0,4 V observa-se a contribuição de processos oxidativos, muito provavelmente devido à oxidação de hidrogênio.

Um ponto que desperta interesse são as oscilações que também são observadas nos altos potenciostáticos entre 0,78 e 0,76 V. Embora o estudo de cinética oscilatória esteja fora do escopo deste trabalho, alguns estudos relatam que a presença de oscilações podem ser causada por qualquer ânion que possa competir com a quimissorção de água pelos sítios livre, em condições bastante específicas de concentração de ânions, intervalos de potenciais, largura da camada de difusão de Nernst, e concentração de CO_{bulk} [17,67].

É interessante observar que o máximo valor de carga foi registrado por volta de 0,6 V, aproximadamente a $110 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, valor muito próximo ao obtido através dos experimentos de voltametria cíclica (Figura 14). Indicando mais uma vez que a corrente de redução presente na voltametria cíclica e os valores negativos de carga presentes nos saltos potenciostáticos sustentam a forte presença e influência do ânion (bi)sulfato na oxidação de CO_{bulk} .

Figura 17: Gráfico de densidade de carga calculado a partir da integração de experimento de cronoamperometria em diferentes potenciais. Solução: 0,1 M H_2SO_4 ; 600 rpm; Pt(111).

4.6 Efeito do Ânion na Oxidação de Monóxido de Carbono

A fim de investigar a influência dos ânions no processo de oxidação, foram realizados experimentos em eletrodo de Pt(111) na presença de diferentes ânions, como mostra a Figura 18. Nota-se a atividade da Pt(111) frente à reação de oxidação de CO_{bulk} , em na presença de ânions com distintas forças de adsorção, aumenta no sentido que a força de adsorção desses ânions em Pt aumenta: Cloreto < (bi)sulfato < perclorato. Observa-se que na Figura 18 que a oxidação de CO_{bulk} em 0,1 M de HClO_4 se comporta de maneira muito similar àquela apresentada para solução de 0,1 M de H_2SO_4 (Ver Figura 12). No entanto, o potencial de ignição da reação está deslocado para potenciais mais positivos e o pico se apresenta menos agudo, além de apresentar algumas irregularidades, quando comparado ao experimento realizado em solução eletrolítica de ácido sulfúrico. Após o pico de ignição e conseqüente eliminação da camada de CO_{ads} , a adsorção de CO_{bulk} , que inicialmente define um *plateau* com corrente constante, lentamente diminui a potenciais inferiores a 0,9V. Pode-se associar esse fato ao decréscimo da concentração de espécies OH_{ads} na superfície com o decréscimo do potencial, como mostra o voltamograma cíclico na ausência de CO (Figura 8).

A adição de pequenas quantidades de sulfato (1 mM) leva a um leve deslocamento (pouco perceptível) no *pico de ignição* para potenciais mais elevados. Contudo, o efeito da adsorção de sulfato fica claramente demonstrado pela mudança no intervalo de potenciais onde a reação é limitada por difusão (*plateau*). Nota-se que o potencial de fim da reação é adiantado em aproximadamente 0,1 V em presença de ânions (bi)sulfato em solução, indicando que a adsorção destes ânions dificulta a formação de OH_{ads} . Comportamento também observado por Malkandi *et al.* [17] para platina policristalina na presença de HBF_4 .

Para as três soluções contendo sulfato, a densidade de corrente de oxidação de CO_{bulk} no limite difusional não se mantém constante, comportamento semelhante ao

observado em solução de 0,1 M de ácido sulfúrico. Experimentos em solução de 1 mM de sulfato mostram valores de corrente limite comparáveis àqueles observados em ácido perclórico. Entretanto, com o aumento da concentração para 10 mM, a densidade de corrente no *plateau* diminui para valores comparáveis àqueles para 0,1 M de ácido sulfúrico. Deve-se deixar claro que a adsorção de (bi)sulfato não impede a completa adsorção de OH no eletrodo. A total inibição do processo levaria a uma queda de corrente a valores muito próximos ao zero, como mostra a curva de oxidação de CO_{bulk} na presença de cloreto. Apesar disso, as densidades de corrente após o pico de ignição são consideravelmente inferiores àquelas correspondentes as correntes no limite difusional como observado para ácido sulfúrico e perclórico. Pode-se, por assim dizer, que a reação é quase que completamente inibida pela formação de uma camada compacta de ânions cloreto.

Figura 18: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) em solução com diferentes ânions, saturada com CO; 20 mV/s; 600 rpm. As setas indicam o sentido da varredura.

A mais provável explicação para essa diferença nas correntes no limite difusional entre os ânions cloreto e sulfato pode estar na presença de água na camada de (bi)sulfato adsorvido [49,52], que pode ser rapidamente transformada em OH_{ads} de acordo com a Eq.3, sendo esta transformação dependente do potencial. Por outro lado, moléculas de água não estão presentes na camada de adsorção de cloreto, consequentemente, evitando a formação de OH_{ads} . Dessa forma, a oxidação de CO_{bulk} na presença de íons cloreto não consegue prosseguir logo após a oxidação da camada de CO_{ads} . Resultados semelhantes foram encontrados em experimentos para oxidação de uma monocamada de CO em Pt (*monocrystalline bead*) na presença dos eletrólitos HClO_4 , H_2SO_4 e KCl [10], onde o deslocamento do pico de oxidação para potenciais mais positivos foi associado ao aumento da força de adsorção específica dos ânions e conseqüente impedimento da formação de espécies oxigenadas.

Markovic *et al.* [15] associam esse deslocamento à manutenção da estrutura de longa ordem monocamada de CO_{ads} . Em solução de NaOH a estabilidade da estrutura $\text{p}(2\times 2) - 3\text{CO}$ se mantém em reduzido intervalo de potencial, uma vez que a formação OH_{ads} é facilitada neste eletrólito, oxidando a monocamada em potenciais inferiores a 0,65 V. Em solução contendo íons brometo, os defeitos, inerentemente presentes na superfície, são bloqueados pela forte adsorção dos ânions Br^- impedindo a formação de OH_{ads} . Dessa maneira, o intervalo de estabilidade da estrutura $\text{p}(2\times 2) - 3\text{CO}$ se estende a potenciais mais anódicos e consequentemente o início da oxidação da monocamada a CO_2 . Esses experimentos corroboram com as observações feitas no presente trabalho relativo ao papel específico desempenhado pelos diferentes tipos ânions sobre o processo de oxidação de CO dissolvido.

Os comportamentos oscilatórios se mostram mais evidentes no pico de ignição na presença de sulfato e também na queda de corrente (ver Figura 19). Malkandi *et al.* [17] relatam que qualquer ânion que compete com a quimissorção oxidativa de água nos sítios

livres da superfície eletródica poderia induzir a oscilações em algum intervalo de concentração. De fato, os autores mostram que substituindo HBF_4 por ânions cloreto ou sulfatos correntes oscilatórias são observadas em um intervalo logo acima do pico de ignição, fornecendo evidências de que existe um “extenso” *espectro* de situações físicas relevantes no qual podem ocorrer oscilações durante a oxidação de CO.

4.7 Deslocamento dos Ânions pelo Monóxido de Carbono.

Os resultados apresentados acima, indicaram que os ânions se adsorvem na superfície do eletrodo no intervalo de potenciais entre o fim do pico de ignição e a queda da densidade de corrente na varredura negativa, com comportamentos distintos dependendo de sua força de adsorção. Espera-se, dessa forma, que o comportamento voltamétrico em função da velocidade de varredura se mostre similar àquele apresentado para Pt(111) em 0,1 M H_2SO_4 , ou seja, apresente também uma corrente catódica devido ao deslocamento redutivo dos ânions adsorvidos causados pela adsorção de CO. De maneira similar aos experimentos realizados para ácido sulfúrico 0,1 M, o comportamento voltamétrico frente à oxidação de CO_{bulk} em ácido perclórico com 1 mM e 10 mM de Sulfato e 1 mM de cloreto sob diferentes velocidades de varredura estão mostrados na Figura 19.

Como nos voltamogramas na ausência de CO (Ver seção 3.1 e Apêndice B para solução na presença de cloreto), a região de potenciais e densidade da carga envolvida na adsorção/dessorção desses ânions dependem principalmente da natureza das espécies aniônicas ou mais especificamente, da capacidade de adsorção na superfície de Pt. A força de adsorção dos ânions pode ser caracterizada através do pico de redução durante a varredura negativa sob altas velocidades de varredura.

Figura 19: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) em solução de (a) 0,1 M HClO₄, (b) 0,1 M HClO₄ + 1 mM H₂SO₄, (c) 0,1 M HClO₄ + 10 mM H₂SO₄, (d) 0,1 M HClO₄ + 1 mM NaCl; saturada por CO em diferentes velocidades de varredura; 600 rpm. As setas indicam o aumento da velocidade de varredura.

Na Figura 20 estão apresentados os gráficos relativo às cargas calculadas pela integral dos picos catódicos observados na Figura 19 em função da velocidade de varredura. Foi observado anteriormente que a carga relativa à corrente catódica durante a varredura negativa de potencial relaciona-se diretamente ao deslocamento dos ânions pelo CO. Os resultados observados na Figura 20 suportam mais uma vez essa hipótese. As cargas aumentam com a velocidade de varredura até alcançarem um valor constante. Estas densidades máximas de carga constante estão de acordo com os valores obtidos para

transientes por deslocamento de carga [6], e também por voltamogramas cíclicos na ausência de CO dissolvido no eletrólito suporte (Apêndice B). Nota-se que a carga de redução na presença de Ácido Perclórico é de aproximadamente $140 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, valor superior ao observado para as três concentrações de ácido sulfúrico, que por sua vez alcançam o mesmo valor de $\approx 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e solução contendo cloreto: $\approx 135 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Estes resultados estão de acordo com as cargas medidas através do voltamograma cíclico em Pt(111) na ausência de CO, que obedecem à seqüência crescente de valores de carga na ordem: perclórico > cloreto > sulfato.

Figura 20: Gráfico da carga de dessorção calculada pela integração do pico catódico na oxidação de CO em diferentes velocidades de varredura. H_2SO_4 0,1 M, 600 rpm. As linhas horizontais correspondem aos experimentos de deslocamento por CO no mesmo eletrólito.

É interessante observar que os valores de carga relativos à dessorção dos ânions atinge o valor constante sob diferentes velocidades de varredura dependendo do ânion estudado. Nota-se que quanto maior a força de adsorção do ânion, menor a velocidade de

varredura requerida para alcançar este valor. A provável explicação se encontra na formação de OH_{ads} para a reação de oxidação. Com uma forte adsorção na superfície, os ânions dificultam a formação de OH_{ads} diminuindo a velocidade de oxidação do CO. Devido a uma menor velocidade de reação, a superfície é mais rapidamente recoberta por CO, e menores velocidades de varredura serão necessárias para que apenas o processo de adsorção seja relevante.

A presença de um pico de redução também foi observada em Pt(111) em solução de 0,1 M de ácido perclórico contendo íons 0,01 M brometo a 20 mV/s [14], no entanto a natureza desse pico não é discutida em nenhum momento pelos autores.

4.8 Comportamento Hidrodinâmico

Um estudo detalhado do comportamento hidrodinâmico em HMRDE foi feito por Villullas *et al.* [68,69] que propuseram que a densidade de corrente difusional (j_{lim}) em um processo eletroquímico pode ser descrito usando uma modificação na equação de Levich:

$$j_{\text{lim}} = 0,62nFD^{2/3} \nu^{1/6} c_b \omega^{1/2} (1 - k \omega^{1/2}) \quad (11)$$

sendo F é a constante de Faraday, D o coeficiente de difusão da espécie envolvida, ν viscosidade cinemática do meio eletrolítico, C_b concentração da espécie no seio da solução, ω velocidade de rotação, e k a constante de proporcionalidade que depende da altura do menisco. Maciá *et al.* [70] utilizando a mesma configuração experimental do presente trabalho mostraram que se pode considerar, neste caso, k como sendo um valor desprezível, indicando que o comportamento hidrodinâmico do eletrodo em configuração de menisco é descrito pela equação padrão de Levich:

$$j_{\text{lim}} = 0,62nFD^{2/3} \nu^{-1/6} c_b \omega^{1/2} \quad (12)$$

Uma vez que os eletrodos utilizados são de pequeno diâmetro, e qualquer contribuição das laterais do eletrodo para as densidades de correntes envolvidas pode ser descartada, uma vez que este comportamento não foi observado na resposta voltamétrica na ausência de CO. Outro fator relevante é que os eletrodos são hemisféricos, e assim o eixo de rotação pode não estar perfeitamente perpendicular à superfície do eletrodo. Embora a superfície do eletrodo seja sempre centrada da melhor forma possível, com respeito ao eixo de rotação, não há como descartar a possibilidade de ocorrência de rotação excêntrica do eletrodo. Diante deste fato, evitou-se realizar experimentos a rotações superiores a 4000 rpm.

A Figura 21 mostra os gráficos da eletroxidação de CO_{bulk} em diferentes velocidades de rotação em 0,1 M HClO₄ e 0,1 M H₂SO₄. Em todos os casos nota-se que o potencial do pico de ignição não é afetado pela variação da velocidade de rotação. Isso se deve ao fato de que no início da oxidação apenas a monocamada de CO_{ads} formada previamente é oxidada, não dependendo assim, do transporte de espécies até a superfície do eletrodo. Após a eliminação dessa monocamada a reação fica limitada pela quantidade de espécies que atingem a superfície do eletrodo e a dependência com a velocidade de rotação se torna evidente e, como esperado, o aumento da velocidade de rotação leva a um aumento da corrente no limite difusional.

Figura 21: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) em solução de (a) 0,1 M HClO₄ e (b) 0,1 M H₂SO₄ saturada por CO em diferentes velocidades de rotação; 20 mV/s. Inset: gráfico de j_{lim} vs $\omega^{1/2}$ para oxidação de CO_{bulk}. As setas indicam o aumento da velocidade de rotação.

Para a reação em 0,1 M de HClO_4 , o perfil voltamétrico não se modifica consideravelmente com o aumento da velocidade de rotação, fato que não é observado em solução de 0,1 M H_2SO_4 . Nota-se que a partir de 900 rpm não se verifica mais um *plateau* na varredura negativa. A presença de ânions (bi)sulfato na superfície torna-se cada vez mais alta dificultando a adsorção de espécies oxigenadas, diminuindo, assim, a oxidação de CO. Por sua vez, o fim da reação de oxidação, caracterizado pela brusca queda de corrente, observa-se um deslocamento para potenciais mais positivos com o aumento na velocidade de rotação para ambos os eletrólitos. A presença de uma histerese menos acentuada para maiores valores de rotação deve-se provavelmente ao fato de que a adsorção de CO se faz mais eficiente com da rotação do eletrodo, dificultando assim a adsorção de OH. O mesmo comportamento foi observado por Gasteiger *et al.* [19] e Koper *et al.* [67].

Utilizando os valores de densidade de corrente no limite difusional obtido em 0,95V para 0,1 M HClO_4 e 0,89 V para 0,1 M H_2SO_4 construiu-se um gráfico de Levich (*inset* das Figura 21(a) e (b)). Os gráficos de Levich embora apresentem linearidade, mostram retas que não interceptam a origem como é esperado pela Eq. 12. Vale lembrar que a *equação de Levich* é válida para espécies que alcançam a superfície do eletrodo e reagem imediatamente. No entanto, como discutido amplamente ao longo deste trabalho a reação de oxidação de CO é bastante complexa, envolvendo adsorção competitiva entre os ânions, CO e OH_{ads} , fato que pode explicar o desvio do comportamento de Levich acima descrito.

Baseado na solubilidade de CO em 0,5 M H_2SO_4 ($c_b = 0,96 \text{ mM}$), coeficiente difusional ($D = 1,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) e viscosidade cinemática do eletrólito ($\nu = 1,07 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$) do produto destes valores obtém-se a *constante de Levich*, correspondente à inclinação da reta gerada pela Eq.12. A Tabela 1 mostra este valor juntamente com as inclinações das retas experimentais para ambos os eletrólitos. Nota-se que o valor experimental na presença de 0,1 M HClO_4 está de acordo com o previsto pela equação de Levich. Para 0,1 M H_2SO_4 o valor

desvia do teórico, provavelmente devido à forte influência da adsorção específica no mecanismo de reação. Gasteiger *et al.* [19] utilizando Pt policristalina em 0,5 M H₂SO₄ mostraram um valor de $4,81 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$.

Tabela 1: Valores da *Constante de Levich*.

	Teórico*	0,1 M Ac. Sulfúrico	0,1 M Ac. Perclórico
<i>Constante de</i>			
<i>Levich</i>	5.44×10^{-2}	4.11×10^{-2}	5.41×10^{-2}
(mA/cm ² .rpm ^{1/2})			

Para completar o estudo do efeito da variação das velocidades de rotação, verificou-se também a atuação desse parâmetro para analisar o comportamento da oxidação de CO_{bulk} em altas velocidades de varredura, como mostra a Figura 22 através das varreduras negativas dos voltamogramas. É esperado que, com a diminuição da velocidade de rotação, a competição de CO pelos sítios livres de platina na região do *plateau* diminua, já que a chegada de espécies CO até a superfície do eletrodo é regida pela rotação. Dessa maneira haverá mais espécies sulfato na superfície e a carga relacionada ao deslocamento dos ânions pelo CO aumenta com o decréscimo da velocidade de rotação.

As cargas obtidas pela integração da varredura negativa dos voltamogramas estão mostradas na Tabela 2. Nota-se claramente o comportamento previsto: há uma diminuição da carga com o aumento da velocidade de rotação. Observa-se também na Figura 22 o deslocamento dos picos para potenciais mais positivos com o aumento da velocidade de rotação. Por ser um processo dinâmico, o deslocamento total dos ânions demora mais a ocorrer em baixas velocidades de rotação já que menos espécies CO chegam à superfície do eletrodo para que ocorra o deslocamento.

Figura 22: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) em solução de 0,1 M H_2SO_4 saturada por CO em diferentes velocidades de rotação; 500 mV/s.

Tabela 2: Cargas de deslocamento de (bi)sulfato por CO em diferentes velocidades de rotação.

	Velocidade de Rotação (rpm)			
	400	600	900	1200
Carga de deslocamento ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	64,30	58,23	47,26	43,35

4.9 Modelo Mecanístico para Oxidação de CO_{bulk}

A fim de se compreender melhor o mecanismo de oxidação de CO_{bulk} em Pt, assim como o envolvimento do ânion na reação global, apresenta-se a seguir um modelo mecanístico para esta reação. O modelo aqui estudado é uma simples reação “A + B”. Embora

o modelo seja simplificado na medida em que não entraremos nos detalhes estruturais da adsorção das espécies envolvidas na reação de oxidação de CO_{bulk} , e tampouco as inúmeras influências da interface metal/eletrólito, acredita-se que, no que diz respeito à resposta eletroquímica, o modelo pode fornecer informações referentes aos parâmetros cinéticos envolvidos, difusão das espécies até a superfície e formação da camada de adsorção de CO. Estes resultados certamente têm relevância não só para oxidação de CO, mas também para qualquer outra reação eletroquímica do tipo “A+B”.

Neste modelo, muito similar àquele proposto por Koper *et al.* [67], considera-se inicialmente o transporte de espécies CO por difusão do seio da solução (CO_{bulk}) até a superfície do eletrodo (CO_s):

Onde a adsorção de CO_s se faz pela ocupação de um sítio livre (*) de Pt. Não será considerada a reação de dessorção, uma vez que a velocidade dessa reação à temperatura ambiente é muito pequena.

A formação da espécie oxigenada, considerada aqui como sendo OH_{ads} , é dada pela reação de dissociação reversível da água:

Sabe-se que em altos potenciais a dissociação de água se dá de forma irreversível, formando óxidos de platina (Pt-O) [71], caso que não será considerado, por simplicidade e também por se trabalhar em potenciais abaixo da região de formação desses óxidos.

Finalmente há a reação entre as espécies CO_{ads} e OH_{ads} . Assume-se que a reação somente ocorrerá se estes reagentes ocuparem sítios vizinhos (*Aproximação do Campo-Médio*):

O modelo de oxidação de CO descrito pelas equações químicas acima pode ser analisado de forma numérica através de equações matemáticas que descrevem a variação (consumo/formação) das espécies envolvidas em função do tempo. A resposta potenciodinâmica desse modelo será então a solução de equações diferenciais que descrevem as reações envolvidas no processo.

Inicialmente, para a descrição do transporte finito de massa de CO_{bulk} do seio da solução até a superfície do eletrodo será usado o modelo simples de camada de difusão que descreve o processo de transporte de espécies em função do tempo:

$$\frac{dc_{\text{COs}}}{dt} = -\frac{2\Gamma_{\text{total}}}{\delta} v_{\text{COads}} + \frac{2D}{\delta^2} (c_{\text{CObulk}} - c_{\text{COs}}) \quad (17)$$

onde δ é espessura da *camada de difusão de Nernst*, D o *coeficiente de difusão*, v_{COads} a velocidade de adsorção de CO e c_{CObulk} a concentração de CO no seio da solução. Nota-se que a concentração superficial de CO_{ads} é normalizada pelo número total de sítios superficiais por cm^2 (Γ_{total}).

Será considerado que a velocidade com que as espécies CO que se encontram vizinhas à superfície do eletrodo é dada pela equação:

$$v_{\text{COads}} = k_{\text{COads}} c_{\text{COs}} \left(\frac{0.6798}{\theta_{\text{CO}}^{\text{max}}} - \frac{\theta_{\text{CO}}}{\theta_{\text{CO}}^{\text{max}}} - \theta_{\text{OH}} \right) \quad (18)$$

onde θ_{CO} e θ_{OH} são as frações de sítios de Pt cobertos por CO_{ads} e OH_{ads} , respectivamente.

Deve-se mencionar que a cobertura máxima de CO para Pt(111), θ_{CO}^{max} , definida como a razão entre o número de espécies CO_{ads} e número total de sítios de Pt disponível corresponde a 0,68 de uma monocamada [8]. Este grau de cobertura corresponde à situação onde toda a superfície eletródica está recoberta, ou seja $\theta_{CO} = 1$. Para um mecanismo Langmuir-Hinshelwood, a expressão geral de velocidade de adsorção de uma espécie é dada por: $v = k_c (1 - \theta)$, onde a expressão $(1 - \theta)$ representa os sítios que permanecem livres sem bloquear. Supondo que para recobrimentos menores que 0,68 há sítios livres, a fração de “buracos” livres para a adsorção será de: $\left(1 - \left(\frac{\theta_{CO}}{\theta_{CO}^{max}}\right)\right)$, de maneira que em todas as equações onde aparece o número de sítios

livres será colocado esta expressão. Ademais, para o caso onde tem-se um recobrimento total,

$\theta_{CO} = \theta_{CO}^{max}$, a expressão se anularia: $\left(1 - \left(\frac{\theta_{CO}}{\theta_{CO}^{max}}\right)\right) = 0$, de modo que a reação nunca começaria.

Assim, a maior cobertura de CO que se poderá alcançar será ligeiramente inferior ao máximo,

e a expressão modificada para a adsorção de CO é: $\left[\left(\frac{0,6798}{\theta_{CO}^{max}}\right) - \left(\frac{\theta_{CO}}{\theta_{CO}^{max}}\right)\right]$. Dessa maneira,

assegura-se que a camada de adsorção de CO nunca estará perfeita e a adsorção de OH poderá então ocorrer para que a reação se inicie.

Para as reações controladas por transferência de carga, utiliza-se equações que obedecem à lei de Butler-Volmer. Assume-se aqui uma cobertura máxima de OH (θ_{OH}^{max}) que é usada para evitar o completo bloqueamento da adsorção de CO devido à adsorção de OH em altos potenciais. A formação de OH_{ads} é dada pela equação:

$$v_{OH} = k_{OHads} \exp \left(\frac{\beta FE - \beta (g\theta_{OH} + g_1\theta_{OH}^2 + g_2\theta_{OH}^3 + 0.34)}{RT} \right) \left[\theta_{OH}^{max} \left(1 - \frac{\theta_{CO}}{\theta_{CO}^{max}} \right) - \theta_{OH} \right] \quad (19)$$

$$- k_{OHdes} \exp \left[\frac{-(1-\beta)FE + (1-\beta)(g\theta_{OH} + g_1\theta_{OH}^2 + g_2\theta_{OH}^3 + 0.34)}{RT} \right] \theta_{OH}$$

Verifica-se nesta equação uma modificação do modelo proposto na Ref.[67] pela adição de um polinômio de terceira ordem baseado numa isoterma tipo *Frumkin* com valores de “g” que dependem do recobrimento de OH obtido a partir do voltamograma de Pt(111) em ácido perclórico. Dessa forma é possível na ausência de CO reproduzir a região de adsorção de ânions em ácido perclórico (0,5-0,9V).

Para a velocidade de oxidação de CO ($v_{reação}$) a equação é dada por:

$$v_{reação} = k_{reação} \exp \left(\frac{\beta FE}{RT} \right) \theta_{OH} \theta_{CO} \quad (20)$$

As Equações 18, 19 e 20: k_{COads} , k_{OHads} , k_{OHdes} e $k_{reação}$ são as constantes de velocidade das reações, β fator de simetria e os símbolos convencionais são usados para a constante de Faraday (F), constante dos gases (R) e temperatura absoluta(T).

Pode-se então escrever a variação do grau de recobrimento de CO_{ads} e OH_{ads} em função do tempo a partir das seguintes equações diferenciais:

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = v_{COads} - v_{reação} \quad (21)$$

$$\frac{d\theta_{OH}}{dt} = v_{OH} - v_{reação} \quad (22)$$

Assim, para todas as equações que envolvem transferência de carga, a corrente faradaica total (j_F) pode ser descrita como:

$$j_F = F\Gamma_{total}(v_{OH} + v_{reação}) \quad (23)$$

As equações foram resolvidas especificando uma rampa de potencial $E(t) = E_i + rt$, onde E_i potencial inicial, r a velocidade de varredura, usando para isso técnicas de integração numérica realizado pelo software MathCad. Os valores dos parâmetros utilizados nos cálculos são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores dos parâmetros utilizados nos cálculos das Eq. 17-22.

Parâmetros	Valores	Unidade
C_{CObulk}	1×10^{-6}	Mol cm^{-3}
D	1.5×10^{-5}	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
Γ_{total}	$2,49 \times 10^{-9}$	cm^{-2}
k_{COads}	2×10^9	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_{OHads}	3×10^{-4}	s^{-1}
k_{OHdes}	1×10^8	s^{-1}
$k_{reação}$	$2,5 \times 10^{-5}$	s^{-1}
θ_{OH}^{max}	0,39	
β	0,5	
T	300	K

4.9.1 Simulação Numérica

4.9.1.1 Variação dos Parâmetros cinéticos

A Figura 23 mostra a voltametria cíclica a 20 mV/s obtida pelo modelo proposto. Observa-se que a simulação voltamétrica do modelo reproduz de maneira satisfatória os resultados experimentais apresentados na seção 4.5. Inicialmente, na varredura positiva, a reação é completamente inibida pela formação da monocamada de CO_{ads} , seguido pelo pico

de ignição e consequentemente o *plateau*. Na varredura negativa, a reação se mantém além do pico de ignição até potenciais onde a formação de espécies OH_{ads} não é favorecida. Fica claro que o perfil apresentado pelo modelo difere em alguns pontos do resultado experimental, no entanto deve-se levar em conta que muitos fatores importantes como energia de adsorção das espécies envolvidas na reação, geometria superficial, estrutura da monocamada de CO_{ads} , dupla camada elétrica, entre outros, não estão incluídos no modelo.

A fim de analisar de maneira mais detalhada o que acontece durante a reação, pode-se olhar a variação da cobertura das espécies envolvidas em função do potencial, como mostra a Figura 24.

Figura 23: Simulação da voltametria cíclica de eletroxidação de CO_{bulk} proposto pelo modelo mecanístico; 20 mV/s.

Verifica-se que na varredura positiva a superfície se encontra totalmente bloqueada por CO_{ads} , sendo que a reação só se inicia (*pico de ignição*) no momento em que a formação de OH é favorecida. A cobertura inicial de CO_{ads} é então rapidamente diminuída, e, a partir

desse momento, a reação é controlada pela difusão de espécies CO_{bulk} que chegam à superfície do eletrodo. Após o pico de ignição, a cobertura por CO é quase nula ($\theta_{\text{CO}} \rightarrow 0$), de maneira que todas as espécies CO que chegam à superfície são rapidamente consumidas, observando-se que a cobertura de OH se encontra no valor máximo ($\theta_{\text{OH}}^{\text{max}}$). Na varredura negativa observa-se que em potenciais abaixo de 0,78 V, a superfície volta a se bloquear pela adsorção de CO; a diminuição da velocidade da reação de oxidação leva à recomposição da camada de CO, uma vez que a velocidade da reação de adsorção é maior que a de oxidação. Dois diferentes fatores contribuem para a queda da velocidade de reação de oxidação de CO com o decréscimo do potencial: diminuição da cobertura de OH ou diminuição da velocidade da reação de oxidação de CO.

Figura 24: Cobertura CO e OH durante a voltametria cíclica a 20 mV/s (a) varredura positiva (b) varredura negativa. Os parâmetros aqui utilizados são os mesmos da Figura 23.

Para melhor compreender como os parâmetros cinéticos influenciam na reação de oxidação de CO_{bulk} , modificou-se, inicialmente, o termo $(0,6798/\theta_{\text{CO}}^{\text{max}})$ na Eq.18. Este valor (0,6798) representa a cobertura de saturação da camada de CO. Quanto mais este valor se afasta do valor de $\theta_{\text{CO}}^{\text{max}}$, menos “perfeita” é a camada de CO_{ads} e maiores serão os “buracos” na superfície para a adsorção de OH. Este fato é facilmente observável na Figura 25 onde diferentes coberturas de saturação são mostradas.

Figura 25: Simulação de voltametria cíclica da eletroxidação de CO_{bulk} proposto pelo modelo mecanístico para diversos valores da camada de saturação; 20 mV/s. Todos os outros parâmetros se mantêm igual a Tabela 3.

Nota-se que o pico de ignição é deslocado para potenciais mais positivos com a diminuição do número de “buracos” na superfície. Assim, quanto mais próximo se estiver do valor de $\theta_{\text{CO}}^{\text{max}}$, maior será a dificuldade da reação se iniciar devido à baixa cobertura inicial de OH, sendo então o potencial de ignição deslocado para valores mais positivos. Na varredura

negativa a variação do grau de saturação não é atuante, uma vez que a cobertura máxima de CO não se faz evidente. Sob esse ponto de vista, foi demonstrado que o aumento do número de defeitos em eletrodos Pt(111) leva ao deslocamento do pico de oxidação de uma monocamada de CO_{ads} para potenciais mais negativos [72].

O mesmo deslocamento para valores mais positivos do potencial de ignição é visto quando se aumenta o valor da constante de velocidade da reação de adsorção de CO, como mostra a Figura 26. Fica claro que a velocidade de adsorção CO é diretamente proporcional a k_{COads} e, conseqüentemente, o aumento de k_{COads} dificulta a adsorção de OH nos momentos iniciais da reação entre OH_{ads} e CO_{ads} . Este comportamento é visto no início da curva de oxidação; para menores valores de k_{COads} , a reação se inicia prontamente o que é caracterizado por um pico de ignição agudo, enquanto que para o maior valor de k_{COads} a reação começa mais lentamente e em potenciais inferiores ao pico de ignição.

Para finalizar o estudo do efeito dos parâmetros cinéticos sobre a reação de oxidação de CO_{bulk} , variou-se a constante de velocidade da reação entre CO_{ads} e OH_{ads} . A Figura 27 mostra os três voltamogramas cíclicos simulados para diferentes valores de $k_{\text{reação}}$. Na varredura positiva, observa-se que o pico de ignição se apresenta a potenciais mais negativos para os valores mais altos de $k_{\text{reação}}$. Pode-se explicar esse comportamento pelo fato da reação de oxidação de CO estar limitada, nos estágios iniciais, pela adsorção de OH nos sítios livres, já que a camada de CO_{ads} está formada. À medida que a adsorção de OH é favorecida – com o aumento do potencial – a reação é então iniciada. Por ser um processo dinâmico, maiores velocidade de reação levam a liberação de sítios, para adsorção de OH, mais prontamente. Dessa maneira, a camada de CO pode então ser oxidada a potenciais mais negativos.

Figura 26: Voltametria cíclica da eletroxidação de CO_{bulk} proposto pelo modelo mecanístico para diversos valores de k_{COads} ; 20 mV/s. Todos os outros parâmetros se matem igual a Tabela 3.

Na varredura negativa, nota-se o potencial de fim da reação de oxidação, para os três parâmetros utilizados, se estendem a potenciais mais negativos com o aumento dos valores de $k_{\text{reação}}$. Utilizando a mesma linha de raciocínio que da varredura positiva, propõe-se que a superfície é mais rapidamente bloqueada pela adsorção de CO quanto menor o valor de $k_{\text{reação}}$. Esse comportamento é mais facilmente visualizado no *in-set* da Figura 27 onde para baixos valores de $k_{\text{reação}}$, a cobertura de OH não se sustenta a potenciais mais negativos porque a reação entre CO e OH acontece a velocidades menores; a liberação dos sítios se dá de forma mais lenta e a formação de OH que é dependente do potencial será prejudicada, favorecendo a adsorção de CO.

De modo geral, as simulações mostraram que os perfis voltamétricos são consequência de um balanço muito delicado entre a três equações de velocidade que compõem o processo geral de oxidação de CO_{bulk} .

Figura 27: Simulação de voltametria cíclica da eletrooxidação de CO_{bulk} proposto pelo modelo mecanístico para diversos valores de $k_{\text{reação}}$; *In-set*: dependência de θ_{OHads} e θ_{COads} em função do potencial durante a varredura negativa; 20 mV/s. Todos os outros parâmetros se mantêm igual a Tabela 3.

4.9.1.2 Efeito da velocidade de Varredura

Os voltamogramas cíclicos gerados pela resolução das equações diferenciais que descrevem o modelo cinético para oxidação de CO_{bulk} sob diferentes velocidades de varredura estão mostrados na Figura 28.

Figura 28: Voltametria cíclica da eletroxidação de CO_{bulk} proposto pelo modelo mecanístico para diversas velocidades de varredura. Todos os outros parâmetros estão descritos na Tabela 3.

Os perfis voltamétricos obtidos estão em boa concordância quantitativa e também qualitativa com os resultados experimentais. Observa-se na varredura positiva que os picos de ignição deslocam-se para potenciais mais positivos com o aumento da velocidade de varredura e, na varredura negativa, a corrente que a baixos valores de velocidade de varredura apresentava apenas valores positivos, gradualmente é transformada em um pico de redução. Assim como nos resultados experimentais, o modelo também apresenta o comportamento de deslocamento dos ânions presentes na superfície do eletrodo pela adsorção de CO. Vale lembrar que no modelo proposto na Ref [67] há também a presença de um pico na varredura negativa, contudo de maneira pouco visível, devido à baixa velocidade utilizada (200 mv/s).

4.9.1.3 Efeito da velocidade de rotação

O efeito da variação da velocidade de rotação nas simulações do modelo cinético é apresentado na Figura 29. Assim como nos resultados anteriores, os perfis voltamétricos teóricos apresentaram uma boa concordância com os experimentais. O potencial de ignição é pouco modificado pelo transporte de massa, já que o processo responsável pelo *pico de ignição* é a reação da monocamada de CO_{ads} adsorvido em potenciais mais baixos com OH_{ads} , se mostrando dependente principalmente da velocidade de reação. Como esperado, na região do *plateau*, o aumento da velocidade de rotação leva a um aumento na densidade de corrente, como prediz a equação de Levich. Em seguida, vê-se o fim da reação e completo recobrimento da superfície por CO, que é observado pela brusca *queda da corrente*. Como nos resultados experimentais, o potencial de queda é deslocado para valores mais positivos com o aumento da velocidade de rotação. Este comportamento sugere que a velocidade da reação de oxidação de CO é desfavorecida, uma vez que formação de OH é dificultada pelo aumento da presença de CO na superfície do eletrodo. Comportamento similar foi observado quando se variou a constante de velocidade da reação (seção 4.9.1.1).

Figura 29: Voltametria linear da eletroxidação de CO_{bulk} proposto pelo modelo mecanístico para diversas velocidades de rotação, Velocidade de varredura: 2000 mV/s As setas indicam aumento da velocidade de rotação. Todos os outros parâmetros estão descritos na Tabela 3.

4.10 Eletroxidação de Monóxido de Carbono em Superfícies Escalonadas de Pt(s)[n (111) x (111)] em Meio Ácido.

Os experimentos de eletroxidação de CO_{bulk} em 0,1 M H_2SO_4 em modo rotatório estão apresentados na Figura 30. Todos os voltamogramas apresentam perfis similares aos vistos nas sessões anteriores. Em baixos potenciais, a superfície é imediatamente coberta por CO, pois a velocidade de reação (v_{reac}) é consideravelmente pequena. Com o aumento gradativo do potencial, v_{reac} também aumenta e algumas moléculas de CO começam a ser oxidadas em zonas do eletrodo onde há a presença de defeitos. O aparecimento do pico de ignição, como já foi visto, é controlado por três fatores, k_{COads} , $k_{\text{reação}}$ e a quantidade inicial de defeitos na camada de CO_{ads} .

Figura 30: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) e Pt(110) e Pt[n(111)x(111)] em solução de 0,1 M H₂SO₄ saturada com CO; 20 mV/s; 600 rpm.

Fica evidente que superfícies escalonadas proporcionam maior atividade que Pt(111), na ordem crescente de atividade Pt(331) > Pt(553) > Pt(775) > Pt(997) > Pt(10 10 9). Os efeitos da densidade de degraus ($1/(n-2/3)$) [61] na superfície monocristalina frente ao início da oxidação podem ser facilmente observados na Figura 31. O pico de ignição da reação de oxidação de CO é deslocado para potenciais mais negativos com o aumento da densidade de degraus de orientação (110). No entanto, a partir de Pt(553) o comportamento dessas superfícies desvia do comportamento linear extrapolado pelo ajuste a partir valores de potencial de ignição dos eletrodos que apresentam terraços mais largos. Para terraços longos, a modificação da energia superficial causada pela presença dos degraus afeta somente pequenas frações do terraço, enquanto que para terraços mais curtos, essa contribuição pode

se estender por todo o terraço. Este comportamento também foi observado para estudo da dependência do potencial em superfícies escalonadas vicinais a (111)[73].

Figura 31: Gráfico do Potencial de pico de ignição (E_{peak}) em função da densidade de degraus nos eletrodos Pt(s) [n(111)x((111))]. a linha contínua representa a dependência linear da densidade de degraus com as abscissas representadas.

Pode-se racionalizar esse efeito da seguinte maneira: em baixos potenciais a oxidação de CO está limitada pela escassez de espécies oxigenadas adsorvidas na superfície saturada por CO_{ads} . Em experimentos em Ultra Alto Vácuo (UHV) com Pt(335) mostraram que a adsorção de oxigênio causa o deslocamento do CO_{ads} presente no degrau para os sítios do terraço, mostrando também que o CO_{ads} no terraço são mais reativos com oxigênio que aqueles adsorvidos nos degraus [23]. Visto que a formação de espécies oxigenadas é energeticamente favorecida nos sítios dos degraus quando comparado aos do terraço [28], é aceitável assumir que esses sítios servem como centro de nucleação para a formação de OH_{ads} . Por esta razão, Pt(s) [n(111)x(111)] se comporta eletrocataliticamente mais ativo que Pt(111). Com o aumento do potencial, a formação de OH_{ads} é favorecida quando comparado à

adsorção de CO, e conseqüentemente a camada de CO_{ads} é completamente oxidada via reação com OH_{ads}. Uma vez que em Pt(111) fornece menos centros de nucleação que em Pt(s) [n(111)x(111)], a oxidação da monocamada de CO_{ads} aparece a potenciais mais positivos que aqueles com maiores densidade de degraus.

No entanto, é difícil indicar qual parâmetro se faz dominante para o início da oxidação. Sabe-se que, k_{reac} aumenta linearmente com a densidade de degraus em superfícies escalonadas do tipo Pt(s)[n (111)x(111)] para oxidação de uma monocamada de CO [28]. No entanto, a presença de defeitos na camada de adsorção também aumenta em função do aumento da densidade de degraus, levando a uma modificação na camada de CO_{ads}. Em estudo com IRAS [74] em superfícies de Pt(s) [n(111)x(111)], os resultados mostraram que o arranjo de uma monocamada de CO_{ads} em equilíbrio com solução ácida saturada com CO se comporta de maneiras distintas com o aumento sistemático de sítios (110). Enquanto que em Pt(111) é identificado a formação de um par de estruturas (CO-linear e CO-tricoordenado) interpretado como sendo do tipo (2x2)-3CO, o aumento da densidade de degraus rompe totalmente o arranjo linear/tricoordenado, favorecendo o tipo de ligação CO-linear, assemelhando-se à Pt(110) que possui exclusivamente CO-linear. Estas observações poderiam de fato indicar que a formação de uma estrutura mais compacta em Pt(111) é maior que nas superfícies escalonadas e esse arranjo das moléculas de CO determinaria também a posição do pico de ignição da oxidação de CO. De fato, todos esses parâmetros têm que ser considerados já que no degrau é o lugar onde a oxidação de CO ocorre preferencialmente e a este deve-se também a quebra da estrutura de longa ordem camada de adsorção de CO.

Após o pico de ignição, na região onde a densidade de corrente atinge o regime de limite difusional a velocidade de oxidação é alta e a influência da presença de (bi)sulfatos na oxidação de CO nas superfícies escalonadas fica evidente. Em Pt(111), há um decréscimo na corrente após o pico de ignição devido ao aumento da força de adsorção de sulfato com o

potencial [52]. A diminuição gradativa da largura dos terraços leva essa leve queda de corrente a um valor constante para Pt(331). Dessa maneira nota-se uma menor contribuição desses ânions na adsorção competitiva de CO e OH_{ads}.

Em estudos termodinâmicos de adsorção de sulfatos em Pt(s)[n(111)x(111)] Mostany *et al.* [75] mostraram que os ânions (bi)sulfato se adsorvem preferencialmente nos terraços que nos degraus. Esse fato pode ser explicado pela geometria de adsorção de sulfatos nos sítios de Pt. Sabe-se que a estrutura dos sítios determina a geometria de adsorção. A simetria mais provável para (bi)sulfato em Pt(111) deve ser a C_{3v}, devido à boa correlação entre as distâncias oxigênio-oxigênio e os átomos de Pt no empacotamento hexagonal da face (111) [76-77]. Para Pt(110) e Pt(100) a adsorção via três átomos de oxigênio não é permitida, e a adsorção via dois oxigênios se torna preferencial [59, 77,78]. De fato, em estudos com radiotraçadores [63] foi mostrada a vantagem estrutural da superfície de Pt(111) na adsorção de (bi)sulfato com respeito a Pt(100), o que explica a maior concentração superficial de ânions em Pt(111).

A Figura 32 evidencia bem o papel dos defeitos na oxidação de CO em regime de limite difusional. Analisando o intervalo entre o potencial de pico de ignição e o de queda da densidade de corrente ($E_{peak} - E_{drop, 1/2wave}$) nota-se que a diminuição de sítios nos terraços leva a uma diminuição desse intervalo: $n=20$ (Pt 10 10 9) > $n=9$ Pt(997) > $n=7$ Pt(775) > $n=5$ Pt(553), evidenciado pelo leve deslocamento do $E_{drop, 1/2wave}$ para potenciais mais negativos com o aumento da densidade de degraus. Esse comportamento é decorrente do fato de que o potencial de queda de corrente está relacionado com a presença de espécies OH_{ads} na superfície. Uma vez que o potencial atinge um valor onde a formação dessas espécies não é favorecida, a oxidação de CO cessa e a superfície é então totalmente bloqueada por CO_{ads}. Para $n=3$, o comportamento é completamente distinto, assemelhando-se a Pt(110). A explicação para este comportamento está provavelmente no Efeito Smoluchowski [23]. O

efeito consiste na redistribuição da densidade eletrônica dos átomos da superfície quando esta apresenta defeitos (degraus e quinas). A redistribuição das cargas acontece entre os átomos que formam o degrau e os da superfície. Há uma tendência dos elétrons fluírem da parte superior do degrau para a região inferior (terraço), levando a criação de um dipolo [79]. Assim a extensão da distribuição de cargas depende fortemente da presença de defeitos na superfície. Para Pt(111) este efeito não é tão evidente, no entanto, em superfícies com largos terraços, a princípio, os dipolos estão bem separados. Ao aumentar a densidade de degraus, o tamanho dos terraços diminui e os dipolos se apresentam tão perto que acabam interagindo entre si (a interação depende da distância), e aí fatores se tornam mais importantes [80]. No entanto, apenas esse efeito não é capaz de explicar a o desvio para Pt(331).

Para Pt(111) o valor de ($E_{peak} - E_{drop, 1/2wave}$) apresentado na Figura 32 também se afasta da tendência exibida nas superfícies com degraus devido a ao potencial de queda de corrente. Nota-se que o valor de potencial é muito similar ao da Pt(10 10 9). Foi visto que a velocidade de reação para oxidação de CO é proporcional à densidade de degraus, o que indicaria que o número de defeitos no eletrodo de Pt(111) utilizado é alto. No entanto, o comportamento voltamétrico na presença apenas do eletrólito H_2SO_4 0,1 M (Figura 8) mostra que o número de defeitos é inferior a 1% da carga total relacionada à dessorção/adsorção de hidrogênio. Para esse tipo de eletrodo a existência de defeitos é associada à presença de picos em aproximadamente 0,12 V, potencial que coincide com os sítios de defeitos para a série de eletrodos aqui estudada. Este pico que não está presente no voltamograma cíclico de Pt(111) se mostra evidente na Pt(10 10 9). Pode-se então afirmar que a quantidade de sítios de defeitos na Pt(111) é menor que aqueles presentes na Pt(10 10 9) e não podemos justificar que a velocidade de reação nas duas superfícies são iguais já que não temos o mesmo número de defeitos. Outra diferença importante que pode justificar essa diferença é a formação da camada de adsorção de (bi)sulfatos. A presença do pico agudo no voltamograma em Pt(111) é

associada a estrutura de longa ordem da camada de sulfato adsorvida, e que não está presente no restante dos voltamogramas para a série de superfícies aqui estudadas (Figura 11). A formação de uma estrutura ordenada sugere uma energia adicional para estabilização desta camada e por esta razão, a adsorção de CO é mais difícil e a queda de corrente na varredura negativa acontece em potenciais mais negativos que o valor esperado. Um efeito similar foi observado para redução de oxigênio em Pt(s)[n(111)x(111)] [70]. Neste caso, a formação da camada ordenada de (bi)sulfatos também deslocou o potencial de meia onda de redução de oxigênio para valores mais negativos em comparação com o comportamento extrapolado obtido para superfícies escalonadas.

Figura 32: Gráfico do intervalo entre o pico de ignição e a queda de densidade de corrente ($E_{drop, 1/2 wave}$); a linha contínua representa a dependência linear da densidade de degraus com as abscissas representadas.

Diante dos resultados apresentados, espera-se que nas superfícies escalonadas, assim como nas de Pt de baixo índice de Miller, a adsorção de (bi)sulfato e conseqüente deslocamento pela adsorção de CO também possa ser avaliada através de voltametria cíclica

em altas velocidades de varredura. A Figura 33 mostra o comportamento da reação de oxidação de CO_{bulk} nas diferentes estruturas superficiais para diferentes velocidades de varredura. Como foi mostrado na Figura 13, o aumento da velocidade de varredura desloca o potencial de pico de ignição para valores anódicos, e para evitar possíveis modificações na estrutura superficial dos eletrodos pela formação de óxidos a velocidade de varredura anódica foi fixada em 500 mV/s.

Vê-se que o perfil das curvas na varredura negativa se assemelha às de Pt(111) e Pt(110) (ver Figura 13 e Figura 15). A diminuição da largura dos terraços leva o pico, referente ao deslocamento do (bi)sulfato a um deslocamento, no sentido negativo de varredura, para potenciais mais positivos. Este comportamento sugere a atuação de dois fatores. O primeiro é relacionado à geometria de adsorção de (bi)sulfatos. Como discutido anteriormente a estrutura tetragonal do (bi)sulfato afeta consideravelmente o comportamento da adsorção dessas espécies, a qual é mais pronunciada em Pt(111). Este comportamento propõe que o aumento da densidade de degraus leva a um aumento de sítios de orientação (110) e conseqüentemente uma maior presença de (bi)sulfatos adsorvido via dois oxigênios (simetria C_{2v}). O segundo fator seria a quebra da estrutura da camada de adsorção de longa ordem de (bi)sulfato pela presença dos degraus e conseqüente diminuição da largura dos terraços. Ambos os fatores modificam a força de adsorção de (bi)sulfato, facilitando a remoção dessas espécies pela adsorção de CO o que reflete no deslocamento do pico na varredura catódica para potenciais mais positivos com o aumento da densidade de degraus.

Assim como em superfícies isentas de defeitos, foram analisadas as cargas relativas ao pico de deslocamento de ânions na varredura catódica, como mostra a Figura 34. Como esperado para um processo controlado pela oxidação de CO_{bulk} , que depende da velocidade de rotação e adsorção de ânions, o aumento da velocidade de varredura leva a um valor limite de

densidade de carga onde o único processo relevante é o deslocamento de carga do ânion dessorvido.

Figura 33: Voltamogramas cíclicos de (a) Pt(10 10 9), (b) Pt(997), (c) Pt(775) (d) Pt(553) (e) Pt(311) em solução de 0,1 M H_2SO_4 saturada por CO em diferentes velocidades de varredura; 600 rpm. As setas indicam o aumento da velocidade de varredura.

Observa-se que com o aumento da densidade de degraus atinge-se uma densidade de carga limite constante a velocidades de varredura maiores. No entanto, a cobertura de (bi)sulfato diminui levemente com a diminuição da largura dos terraços [75]. Para a superfície com $n=3$ os valores de densidade de carga se assemelham aos de Pt(110). O fato de que o eletrodo com terraços com $n>3$ apresenta um comportamento similar ao da Pt(111) deve-se a já discutida geometria de adsorção de (bi)sulfato. A estrutura de longa ordem de adsorção de

sulfatos via três oxigênios, facilitada nos terraços, se torna cada vez mais deficiente com a diminuição da largura dos terraços até um valor limite ($n=3$) onde a adsorção nessa geometria se torna dificultada pela presença dos degraus, favorecendo então a adsorção via dois oxigênios.

Figura 34: Gráfico da carga de dessorção calculado pela integração do pico catódico na oxidação de CO em diferentes velocidades de varredura em Pt(111), Pt(110) e Pt[n(111)x(111)]. H₂SO₄ 0,1 M, 600 rpm. As linhas horizontais correspondem aos experimentos de deslocamento por CO no mesmo eletrólito incluindo contribuição de carga livre.

Admitindo que a densidade de corrente seja uma somatória de todos os processos que estejam ocorrendo na superfície, pode-se analisar qualitativamente a velocidade de oxidação de CO no regime difusional para as diferentes superfícies. A Figura 34 mostra que são necessárias velocidades de varredura cada vez maiores pra se alcançar um valor limite de

densidade de carga (ou seja, valor tal onde passa a ocorrer apenas o processo de deslocamento de ânions). Assumindo que a constante de adsorção de CO é a mesma para todas as superfícies e a velocidade de difusão é a mesma para todos os eletrodos (velocidade de rotação é constante, 600 rpm) as diferenças na velocidade de varredura quando se alcança a carga constante de deslocamento deve-se provavelmente a velocidade de reação. Dessa maneira os resultados sugerem que a diminuição da largura dos terraços leva a um aumento na velocidade de reação.

4

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados, verifica-se que a oxidação de monóxido de carbono em solução de ácido sulfúrico saturado com CO em configuração de eletrodo menisco rotatório, apresenta um comportamento interessante no que se diz respeito à adsorção competitiva com os ânions e espécies oxigenadas (OH_{ads}) assim como à influência dos ânions na oxidação. Essa competição se torna mais evidente após a eliminação da monocamada de CO_{ads} pela reação com OH_{ads} quando se alcança uma corrente limitada por difusão das espécies CO_{bulk} até a superfície do eletrodo. Utilizando altas velocidades de varredura pôde-se avaliar a extensão da presença do ânion (bi)sulfato e seu deslocamento pela adsorção competitiva por CO, mostrado pela corrente catódica na varredura negativa. Correlacionando a carga obtida através da integração do pico de redução com a carga obtida diretamente do voltamograma cíclico na ausência de CO, foi possível apontar que esses dois valores representam a forte competição pelos sítios ativos de Pt entre CO e (bi)sulfato. A mesma avaliação pôde ser feita para soluções contendo ânions cloreto e perclorato, influenciando, segundo a força de adsorção, a competição pelos sítios livre. De modo geral, a oxidação de CO é um processo complexo e o deslocamento de ânions pela adsorção de CO contribui na velocidade global da reação. As condições experimentais utilizadas se mostraram

Para as superfícies escalonadas o perfil voltamétrico de eletroxidação de CO_{bulk} se mostrou muito similar ao das superfícies planas, mostrando um comportamento linear para o início da reação de oxidação para potenciais mais negativos com a diminuição da largura dos terraços fato que decorre da formação preferencial OH_{ads} nos degraus.

A influência dos defeitos (110) se tornou evidente também nos experimentos a altas velocidades de varredura que, como nas superfícies planas, permitiram verificar o deslocamento de sulfato adsorvido pela adsorção de CO. Uma vez que a adsorção de (bi)sulfato se dá preferencialmente nos terraços, facilitado pela adsorção preferencial nos sítios (111), a carga de dessorção se apresentou menor com o aumento de degraus.

Para finalizar, as simulações numéricas, produzidas a partir das equações diferenciais que descrevem o mecanismo proposto, se mostraram bastante razoáveis. De maneira qualitativa, os perfis voltamétricos gerados pelo modelo assemelharam àqueles obtidos experimentalmente, tanto em altas como em baixas velocidades de varredura. O modelo também apresentou uma corrente negativa na varredura catódica, relacionada à retomada da superfície pelo CO. De modo geral, os resultados apontaram que o processo de oxidação de CO_{bulk} é um balanço complexo dos diversos parâmetros que influenciam a cinética da reação.

APÊNDICE A

Determinação da quantidade de carga de (bi)sulfato em Pt(110).

A determinação de (bi)sulfato adsorvido em Pt(110) se mostra dificultado a partir de seu voltamograma, uma vez que há uma sobreposição da adsorção de hidrogênio e ânions no único pico apresentado no perfil voltamétrico. O potencial total de carga zero (pztc) em Pt(110) em 0,5M H₂SO₄ é aproximadamente 160 mV [73]. Assim, para determinar a presença dos ânions adsorvidos na superfície do eletrodo, utilizamos o método de deslocamento de carga pela adsorção de uma molécula neutra (CO).

O método de deslocamento de carga por monóxido de carbono consiste em medir o transiente de carga decorrente da adsorção de CO (introduzido na célula eletroquímica próximo a superfície do metal) em potencial controlado. Após a saturação da superfície por CO_{ads}, de maneira que a carga remanescente na superfície do metal após a adsorção seja desprezível, a integração do transiente de corrente corresponde a carga relativa as espécies que estavam adsorvidas na superfície.

O estudo do transiente de carga associado ao deslocamento de espécies adsorvidas por uma molécula neutra nos traz informações a respeito da natureza das cargas elétricas destas espécies. Podemos representar esquematicamente da seguinte maneira:

Onde X são espécies presentes na superfície do eletrodo.

Dessa maneira, pela Eq.1 fica óbvio que o deslocamento de (bi)sulfato leva a um transiente de corrente catódico.

Assim, para avaliarmos a carga relativa à presença de (bi)sulfato na superfície do eletrodo, escolhemos um potencial acima do pztc de Pt(110), para evitar qualquer contribuição da adsorção de hidrogênio.

A figura 1 mostra o voltamograma de Pt(110) após a oxidação de uma monocamada de CO_{ads} , e o correspondente transiente de carga relativo a adsorção de CO em 340 mV. A carga calculada pela integração da curva de transiente é de $44 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Como no experimento de oxidação de CO_{bulk} (Seção 4.5) a carga mostrada está relacionada a todo o intervalo onde ocorre o processo de deslocamento, temos que considerar aqui também a carga relacionada ao potencial acima de 0,34 até a 0,7V. Uma vez que não é possível realizar o experimento de deslocamento de carga por CO a altos potenciais, devido a possibilidade de oxidação da molécula, integrou-se a curva no intervalo desejado, extraíndo a carga (q_{dl}) de $18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

A soma das duas cargas revela a carga total dos ânions presentes mais a carga relacionada a dupla camada, dando um total de: $62 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Figura 1: Voltamogramas correspondente a Pt(110) em 0,1 M H_2SO_4 e a oxidação de uma monocamada de CO_{ads} em 340 mV (E_d). O “in-set” corresponde ao transiente de carga no potencial indicado. São mostrados também as densidades de carga.

APÊNDICE B

Voltametria Cíclica de Pt(111) em solução contendo íons cloreto.

A Figura 1 mostra o voltamograma cíclico medido em Pt(111) em solução contendo íons cloreto. Nota-se uma simetria entre a varredura catódica e anódica indicando uma considerável reversibilidade dos fenômenos de adsorção/dessorção e também a elevada qualidade do eletrodo empregado. Enquanto que no voltamograma cíclico de Pt(111) em 0,1 M HClO₄ a região de adsorção de hidrogênio não é afetado pela presença de ânions perclorato, ânions com adsorção específica, como H₂SO₄, leva a aparição de estados não-usuais de adsorção. A região de potenciais e a quantidade de carga envolvida nesse processo dependem fortemente da natureza aniônica das espécies envolvidas. Neste caso, devido a forte adsorção de cloreto em Pt, a adição deste ânion em solução de perclorato leva os estados não-usuais de adsorção dos ânions sobrepor-se a região de adsorção/dessorção de hidrogênio.

Figura 1: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) em 0,1 M HClO₄ e 0,1 M HClO₄ + 1 mM NaCl. 50 mV/s.

A determinação de cloreto adsorvido em Pt(111) para correlação com os resultados experimentais de deslocamento de ânions na oxidação de CO_{bulk} foi obtida através da integração da voltametria cíclica no intervalo de potenciais entre 0,28 – 0,75 V. A determinação do potencial inicial de 0,28 V foi adquirida a partir de experimentos de deslocamento de ânions por CO [6]. O valor obtido foi de $138 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ - área destacada na Figura 1. Em experimentos de deslocamento de ânions por CO [6] mostraram um transiente de deslocamento de carga em 0,5 V vs. ERH de $-98 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, se considerarmos a carga referente ao intervalo de potenciais de 0,5 a 0,75 V no voltamograma cíclico o valor total obtido é igual a $134 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, indicando uma boa concordância com os resultados apresentados na literatura.

5

BIBLIOGRAFIA

- 1 VIELSTICH, W.; LAMM A.; GASTEIGER, H. **Handbook of Fuel Cells:** fundamentals, technology, applications. Chechester: John Wiley, 2003, v. 3, p. 449.
- 2 BLYHOLDER, G. Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide, **Journal of Physical Chemistry**, v. 68, p. 2772-2778, 1964.
- 3 HAMMER, B.; NIELSEN, O.H.; NORSKOV, J.K. Structure sensitivity in adsorption: CO interaction with stepped and reconstructed Pt surfaces. **Catalysis Letters**, v. 46, p. 31-35, 1997.
- 4 CHRISTOFFERSEN, E., LIU, P., RUBAN, A., SKRIVER, H.L., NORSKOV, J.K. Anode materials for low-temperature fuel cells: A density functional theory study. **Journal of Catalysis**, v. 199, p. 123-131, 2001.
- 5 BEDEN. B.; LAMY, C.; DETACCONI, N.R.; ARVIA, A.J. The Electrooxidation of CO - A Test Reaction in Electrocatalysis. **Electrochimica Acta**, v. 35, p. 691-704, 1990.
6. ORTS, J.M.; GOMEZ, R.; FELIU, J.M.; ALDAZ, A.; CLAVILIER, J. Potentiostatic Charge Displacement By Exchanging Adsorbed Species on Pt(111) Electrodes - Acidic Electrolytes With Specific Anion Adsorption. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1519-1524, 1994.

- 7 FELIU, J.M.; ORTS, J.M.; GOMEZ, R.; ALDAZ, A.; CLAVILIER, J. New Information On The Unusual Adsorption States Of Pt(111) In Sulfuric-Acid-Solutions From Potentiostatic Adsorbate Replacement By CO, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 372, p. 265-268, 1994.
- 8 VILLEGAS, I.; WEAVER, M.J. Carbon monoxide adlayer structures on platinum (111) electrodes: a synergy between in situ scanning tunnelling microscopy and infrared spectroscopy. **Journal of Chemical Physics**, v. 101, p. 1648-1660, 1994.
- 9 FUNTIKOV, A.M.; LINKE, U.; STIMMING, U.; VOGEL R. An in-situ stm study of anion adsorption on pt(111) from sulfuric-acid-solutions. **Surface Science**, v. 324, p. L343-L348, 1995.
- 10 BECDELIEVRE, A.M.; BECDELIEVRE, J.; CLAVILIER, J. Electrochemical oxidation of adsorber carbon monoxide on platinum spherical single crystals. Effect of anion adsorption. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 294, p. 97-110, 1990.
- 11 CUESTA, A.; COUTO, A.; RINCON, A.; PEREZ, M.C.; LOPEZ-CUDERO, A.; GUTIERREZ, 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.
- 12 BEDEN, B.; LAMY, C.; TACCONI, N.R.; ARVIA, A.J. The Electrooxidation of CO - A Test Reaction in Electrocatalysis. **Electrochimica Acta**, v. 35 , p. 691-704, 1990.
- 13 MARKOVIC, 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.
- 14 MARKOVIC, N.M.; LUCAS, C.A.; GRGUR, B.N.; ROSS, P. N. Surface electrochemistry of CO and H₂/CO mixtures at Pt(100) interface: Electrode kinetics and interfacial structures. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 9616-9623, 1999.
- 15 MARKOVIC, N.M.; LUCAS, C.A.; RODES, A.; STAMENKOVIC, V. ; ROSS, P. N. Surface electrochemistry of CO on Pt(111): anion effects. **Surface Science**, v. 499, p. L149-L158, 2002.

- 16 MARKOVIC, N.M.; LUCAS, C.A.; RODES, A.; STAMENKOVIC, V.; ROSS, P.N. H₂ and CO electrooxidation on well-characterized Pt, Ru, and Pt-Ru .2. rotating disk electrode studies of CO/H₂ mixtures at 62-degreesC. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 16757-16767, 1995.
- 17 MALKHANDI, S.; BONNEFONT, A.; KRISCHER, K. Strictly potentiostatic current oscillations during bulk CO electro-oxidation on platinum in the presence of inhibiting anions. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 710-716, 2005.
- 18 AZEVEDO, D.C.; PINHEIRO, A.L.N.; GONZALEZ, E.R. Current oscillations during CO electro-oxidation on smooth platinum. **Electrochemical And Solid State Letters**, v. 5, p. A51-A54, 2002.
- 19 GASTEIGER, H.A.; MARKOVIC, N.M.; ROSS, P. N. H₂ and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru, And Pt-Ru .1. Rotating-Disk Electrode Studies of The Pure Gases Including Temperature Effects, **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 8290-8301, 1995.
- 20 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.
- 21 LECOEUR, J.; ANDRO, J.; PARSONS, R. The Behavior of Water At Stepped Surfaces of Single-Crystal Gold Electrodes. **Surface Science**, v. 114, p. 320-330, 1982.
- 22 SOMORJAI, G.A. Introduction to surface chemistry and Catalysis. New York: John Wiley, 1994.
- 23 YATES, J.T.; Surface-Chemistry at Metallic Step Defect Sites, **Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films**, v. 13, p. 1359-1367, 1995.
- 24 HAMMER B.; NØRSKOV, J. K. Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. **Advances in Catalysis**, v. 45, p. 71-129, 2000
- 25 LANG, B.; JOYNER, R.W.; SOMORJAI, G.A. Low Energy Electron Diffraction Studies of Chemisorbed Gases on Stepped Surfaces of Platinum. **Surface Science**, v. 30, p. 454-474, 1972.

26 CHRISTMANN, K.; ERTL, G. Interaction Of Hydrogen With Pt(111) - Role Of Atomic Steps. **Surface Science**, v. 60, p. 365-384, 1976.

27 CLAVILIER, J.; FAURE, R.; GUINET, G.; DURAND, R. Preparation of Mono-Crystalline Pt Microelectrodes and Electrochemical Study of the Plane Surfaces Cut in the Direction of the (111) and (110) Planes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 107, p. 205-209, 1980.

28 LEBEDEVA, N.P.; KOPER, M.T.; HERRERO, E.; FELIU, J.M.; VAN SANTEN, R.A. CO oxidation on stepped Pt[n(111) x (111)] electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 487, p. 37-44, 2000.

29 LEBEDEVA, N.P.; RODES, A.; FELIU, J.M.; KOPER, M.T.; VAN SANTEN, R.A. Role of crystalline defects in electrocatalysis: an infrared study of CO adsorption and oxidation on stepped platinum electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 9863-9872, 2002

30 GOMEZ, R.; ORTS, J.M.; FELIU, J.M.; CLAVILIER, J.; KLEIN, L.H. The role of surface crystalline heterogeneities in the electrooxidation of carbon monoxide adsorbed on Rh(111) electrodes in sulphuric acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 432, p. 1-5, 1997.

31 AKEMANN, W. FRIEDRICH, K.A.; LINKE, U.; STIMMING, U. The catalytic oxidation of carbon monoxide at the platinum/electrolyte interface investigated by optical second harmonic generation (SHG): comparison of Pt(111) and Pt(997) electrode surfaces. **Surface Science**, v. 402, p. 571, 1999.

32 SMITH, S.P. E.; ABRUNA, H.D. Structural effects on the oxidation of HCOOH by bismuth modified Pt(111) electrodes with (110) monatomic steps. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 467, p. 43-49, 1999.

33 SMITH, S.P. E.; BEN-DOR, K.F.; ABRUNA, H.D. Structural effects on the oxidation of HCOOH by bismuth-modified Pt(111) electrodes with (100) monatomic steps. **Langmuir**, v. 15, p. 7325-7332, 1999.

- 34 SUN, S.G.; CHEN, A.C.; HUANG, T.S.; LI, J.B.; TIAN, Z.W. Electrocatalytic Properties of Pt(111), Pt(332), Pt(331) And Pt(110) Single-Crystal Electrodes Towards Ethylene-Glycol Oxidation In Sulfuric-Acid-Solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 340, p. 213-226, 1992.
- 35 TARNOWSKI, D.J.; KORZENIEWSKI, C. Effects of surface step density on the electrochemical oxidation of ethanol to acetic acid. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 253-258, 1997.
- 36 LANG, B.; SOMORJAI, G.A.; JOYNER, R.W. Low-energy electron-diffraction studies of high index crystal surfaces of platinum. **Surface Science**, v. 30, p. 440-453, 1972.
- 37 CLAVILIER, J.; ARMAND, D.; SUN, S.G.; PETIT, M. Electrochemical adsorption behavior of platinum stepped surfaces in sulfuric-acid-solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 205, p. 267-277, 1986.
- 38 CLAVILIER, J.; ARMAND, D.; WU, B.L. Electrochemical study of the initial surface condition of platinum surfaces with (100) and (111) orientations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 135, p. 159-166, 1982.
- 39 CLAVILIER, J.; EL ACHI, K.; PETIT, M.; RODES, A.; ZAMAKHCHARI, M.A. Electrochemical monitoring of the thermal reordering of platinum single-crystal surfaces after metallographic polishing from the early stage to the equilibrium surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 295, p. 333-356, 1990.
- 40 VILLULLAS, H.M.; TEIJELO, M.L. The Hanging-Meniscus Rotating-Disk (Hmrd) .1. Dependence Of Hydrodynamic Behavior On Experimental-Variables. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, v. 384, p. 25-30, 1995.
- 41 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods**: Principles and applications. New York: John Wiley, 2000. p. 226.
- 42 SANTOS, E.; LEIVA, E.P. M.; VIELSTICH, W. CO adsorbate on pt(111) single-crystal surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 36, p. 555-561, 1991.

- 43 MARKOVIC, N.M.; SCHIMDT, T.J.; GRGUR, B.N; GASTEIGER, H.A. 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.
- 44 HERRERO, E.; ALVAREZ, B.; FELIU, J.M.; BLAIS, S.; RADOVIC-HRAPOVIC, Z.; JERKIEWICZ, G. Temperature dependence of the COads oxidation process on Pt(111) Pt(100), and Pt(110) electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 567, p. 139-149, 2004.
- 45 CLAVILIER, J.; FAURE, R.; GUINET, G.; DURAND, R. Preparation of mono-crystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the (111) and (110) planes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 107, p. 205-209, 1980.
- 46 CLAVILIER, J. Role of anion on the electrochemical-behavior of a (111) platinum surface - unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 107, p. 211-216, 1980.
- 47 WIECKOWSKI, A. (Ed.). **Interfacial Electrochemistry**: theory, principles, applications. New York: Marcel Dekker, 1999.
- 48 HERRERO, E.; FELIU, J. M.; WIECKOWSKI, A.; CLAVILIER, J. The Unusual Adsorption States Of Pt(111) Electrodes Studied By An Iodine Displacement Method - Comparison With Au(111) Electrodes. **Surface Science**, v. 325, p. 131-138, 1995.
- 49 FUNTIKOV, A.M.; STIMMING, U.; VOGEL, R. Anion adsorption from sulfuric acid solutions on Pt(111) single crystal electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 428, p. 147-153. 1997.
- 50 ITAYA, K. In situ scanning tunneling microscopy in electrolyte solutions. **Progress In Surface Science**, v. 58, p. 121-247, 1998
- 51 MOSTANY, J.; HERRERO, E.; FELIU, J.M.; LIPKOWSKI, J. Determination of the Gibbs excess of H and OH adsorbed at a Pt(111) electrode surface using a thermodynamic method. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 558, p. 19-24, 2003.

- 52 KOLICS, A.; WIECKOWSKI, A. Adsorption of bisulfate and sulfate anions on a Pt(111) electrode. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 2588-2595, 2001
- 53 GARCIA, N., CLIMENT, V. ; ORTS, J. M.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. Effect of pH and alkaline metal cations on the voltammetry of pt(111) single crystal electrodes in sulfuric acid solution. **Chemphyschem**, v. 5, p. 1221-1227, 2004.
- 54 SHINGAYA, Y.; ITO, M. Simulation of the electric double layers on Pt(111). **Surface Science**, v. 386, p. 34-47, 1997.
- 55 KIBLER, L.A.; CUESTA, A.; KLEINERT, M.; KOLB, D.M. In-situ STM characterisation of the surface morphology of platinum single crystal electrodes as a function of their preparation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 484, p. 73-82, 2000.
- 56 MARKOVIC, N.M.; GRGUR, B.N.; LUCAS, C.A.; ROSS, P. N. Surface electrochemistry of CO on Pt(110)-(1x2) and Pt(110)-(1x1) surfaces. **Surface Science**, v. 384, p. L805-L814, 1997.
- 57 LUCAS, C.A.; MARKOVIC, N.M.; ROSS, P. N. Surface structure and relaxation at the Pt(110)/electrolyte interface. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 4922-4925, 1996.
- 58 CLAVILIER, J.; ORTS, J.M.; GÓMEZ, R.; FELIU, J.M.; ALDAZ, A. On the Nature of the Charged Species Displaced by CO adsorption from Platinum oriented electrodes in Sulfuric Acid Solution. In: CONWAY, B.E.; JERKIEWICZ, G. (Eds.). Proceedings of the Symposium on Electrochemistry and materials science of cathodic hydrogen absorption and adsorption. Perrington:Electrochemical Society, 1995, p. 167.
- 59 IWASITA, T.; NART, F.C.; RODES, A.; PASTOR, E.; WEBER, M. Vibrational Spectroscopy At The Electrochemical Interface. **Electrochimica Acta**, v. 40, p. 53-59, 1995.
- 60 GOMEZ, R.; CLAVILIER, J. Electrochemical-behavior of platinum surfaces containing (110) sites and the problem of the 3rd oxidation peak. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 354, p. 189-208, 1993.

- 61 CLAVILIER, J.; ELACHI, K.; RODES, A. In situ characterization of the Pt(s)-[n(111)x(111)] electrode surfaces using electrosorbed hydrogen for probing terrace and step sites. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 272, p. 253-261, 1989.
- 62 GEWIRTH, A.A.; NIECE, B.K. Electrochemical Applications of in Situ Scanning Probe Microscopy. **Chemical Reviews**, v. 97, p. 1129-1162, 1997.
- 63 GAMBOA-ALDECO, M.E.; HERRERO, E.; ZELENAY, P. S.; WIECKOWSKI, A. Adsorption of bisulfate anion on a Pt(100) electrode: A comparison with Pt(111) and Pt(poly). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 348, p. 451-457, 1993.
- 64 GRGUR, B.N., MARKOVIC, N.M., LUCAS, C.A., ROSS, P.N. Electrochemical oxidation of carbon monoxide: from platinum single crystals to low temperature fuel cells catalysts. Part I: Carbon monoxide oxidation onto low index platinum single crystals. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 66, p. 785-797, 2001.
- 65 BOCKRIS, J. O.; GAMBOAALDECO, M.; SZKLARCZYK, M. Ionic Adsorption At The Solid-Solution Interphase Using 3 Insitu Methods, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 339, p. 355-400, 1992.
- 66 FELIU J.M.; ORTS, J.M.; GOMEZ, R.; ALDAZ, A.; CLAVILIER, J. New information on the unusual adsorption states of Pt(111) in sulfuric acid solutions from potentiostatic adsorbate replacement by CO. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 372, p. 265-268, 1994.
- 67 KOPER, M.T.M.; SCHIMIDT, T.J.; KARKOVIC, N.M.; ROSS, P. N. Potential oscillations and S-Shaped polarization Curve in the Continuous Electro-oxidation of CO on Platinum Single Crystals Electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 05, p. 8381-8386, 2001.
- 68 VILLULLAS, H.M.; TEIJELO, M.L. The Hanging-Meniscus Rotating-Disk (HmrD) .1. Dependence of Hydrodynamic Behavior on Experimental-Variables. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 384, p. 25-30, 1995.

- 69 VILLULLAS, H.M.; TEIJELO, M.L. The Hanging Meniscus Rotating-Disk (Hmrd) .2. Application to Simple Charge-Transfer Reaction-Kinetics. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 385, p. 39-44, 1995.
- 70 MACIA, M.D.; CAMPINA, J.M.; HERRERO, E.; FELIU, J.M. On the kinetics of oxygen reduction on platinum stepped surfaces in acidic media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 564, p. 141-150, 2004.
- 71 ANGERSTE, H.; CONWAY, B.E.; SHARP, W.B.A. Real Condition of Electrochemically Oxidized Platinum Surfaces .1. Resolution of Component Processes, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 43, p. 9-36, 1973.
- 72 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.
- 73 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 behaviour. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 597-605, 2000.
- 74 RODES, A.; GOMEZ, R.; FELIU J.M.; WEAVER, M.J. Sensitivity of compressed carbon monoxide adlayers on platinum electrodes to long-range substrate structure: Influence-of monoatomic steps. **Langmuir**, v. 16, p. 811-816, 2000.
- 75 MOSTANY, J.; HERRERO, E.; FELIU, J.M.; LIPKOWSKI, J.; Thermodynamic Studies of Anion Adsorption at Stepped Platinum (hkl) Electrodes Surfaces in Sulfuric Acid Solutions, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 12787-12796, 2002.
- 76 NART, F.C.; IWASITA, T.; WEBER, M. Vibrational Spectroscopy of Adsorbed Sulfate On Pt(111). **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 961-968, 1994.
- 77 MARKOVIC, N.M.; MARINKOVIC, N.S.; ADZIC, R.R. Electrosorption of Hydrogen and Sulphuric Acid Anions on Single-Crystal Platinum Stepped Surfaces, Part I. The [110] Zone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 241, p. 309-328, 1988.

78 MARKOVIC, N.M.; MARINKOVIC, N.S.; ADZIC R.R. Electrosorption of Hydrogen and Sulphuric Acid Anions on Single-Crystal Platinum Stepped Surfaces, Part II. The $[1\bar{1}0]$ Zone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 314, p. 289-396, 1991.

79 YATES, J. T. Surface-Chemistry At Metallic Step Defect Sites. **Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films**, v. 13, p. 1359-1367, 1995.

80 LECOEUR, J.; ANDRO, J.; PARSONS, R. The Behavior of Water At Stepped Surfaces of Single-Crystal Gold Electrodes. **Surface Science**, v. 114, p. 320-330, 1982.