Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

Eletro-Oxidação de Etanol em Meio Alcalino: Cinética Complexa e Eletrocatalise

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

Loriz Francisco Sallum

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez

São Carlos, julho de 2018.

Loriz Francisco Sallum

Eletro-Oxidação de Etanol em Meio Alcalino: Cinética Complexa e Eletrocatalise

Tese apresentada no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Rafael Gonzalez

São Carlos, novembro de 2018.

Agradecimentos

À minha família por todo apoio que recebi.

Aos meus amigos pelos momentos de descontração.

Ao meu orientador Professor Doutor Ernesto Rafael Gonzalez pela contribuição em minha formação profissional e pessoal, orientação, apoio, disponibilidade, pelas opiniões, críticas e ensinamentos, pelo auxílio nas soluções de problemas que surgiram ao longo do trabalho e por todo o incentivo.

Ao Professor Doutor Juan Feliu, pela oportunidade concedida de realizar o estágio de doutorado em um renomado laboratório de monocristais, pela hospitalidade e orientação.

À Doutora Andressa Mota-Lima, que me apoiou cientificamente nesta trajetória e que, mesmo não oficialmente, foi co-orientadora deste trabalho. Agradeço também pelas ótimas discussões científicas, por aumentar meus conhecimentos e pela amizade.

Aos colegas de laboratório, pela ajuda e momentos de descontração.

Aos membros da banca pelas sugestões de melhoria deste trabalho.

Aos funcionários do IQSC pelo auxílio concedido.

À FAPESP pelo apoio financeiro no país (2013/24162-0) e no exterior (2015/20443-0).

RESUMO

SALLUM, L. F. **Eletro-Oxidação de Etanol em Meio Alcalino: Cinética Complexa e Eletrocatalise**. 2018. Tese de Doutorado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

A eletro-oxidação de etanol é certamente um dos principais temas de pesquisa no campo de eletrocatalise devido ao sua potencial utilização em sistemas conversores de energia química em energia elétrica, pois é considerado um combustível renovável e de baixa toxicidade, além de possuir alta densidade energética. Quando afastado do equilíbrio termodinâmico, esse sistema apresenta uma dinâmica complexa devido a continua ativação e desativação do catalisador e na presença de instabilidades, é possível alcançar um maior valor de eficiência termodinâmica quando comparado com o mesmo sistema operando em regime convencional. Além disso, a facilidade de emergência de instabilidades e a simplicidade com que os parâmetros experimentais podem ser controlados fazem com que o estudo deste tipo de sistemas se torne atrativo para a comunidade científica. Nesta tese de doutorado são apresentados os resultados obtidos durante a dinâmica convencional e não-linear da eletro-oxidação de etanol em meio alcalino, combinando os dados obtidas em ambos os processos cinéticos para entender plenamente o efeito dos cátions durante a reação catalítica. Após a análise do impacto de diferentes íons na cinética convencional e complexa, foram estimados os valores máximos das frequências de turnover na presença de diferentes ânions e cátions, utilizando os dados obtidos por métodos eletroanalíticos e, assim, discutir a atividade em uma base mais fundamental. Ainda, a partir dos dados da dinâmica oscilatória, foi possível realizar uma avaliação indireta da dissipação química dos sistemas estudados empregando as curvas pseudo-estacionárias. Por fim foi realizada a caracterização do comportamento oscilatório da eletro-oxidação de etanol em meio alcalino em superfícies monocristalinas de platina, relacionando as variações no perfil oscilatório com os defeitos presentes nos planos cristalográficos.

Palavras-chave: etanol, oscilações, alcalino, eletro-oxidação, turnover, monocristais.

ABSTRACT

SALLUM, L. F. **Ethanol Electro-Oxidation in Alkaline Medium: Complex Kinetics and Electrocatalysis**. 2018. Doctoral Thesis – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

The electro-oxidation of ethanol is certainly one of the main research topics in the field of electrocatalysis due to its potential use in converting chemical energy into electrical energy, since it is considered a renewable fuel with low toxicity and high energy density. When it is far from the thermodynamic equilibrium, this system presents a complex dynamic due to the continuous activation and deactivation of the catalyst and with the emergence of instabilities it is possible to achieve a higher thermodynamic efficiency when compared to the same system operating in conventional regime. In addition, the facility in which instabilities emerge and the simplicity with which the experimental parameters can be controlled make the study of such systems attractive to the scientific community. In this thesis the results obtained during the conventional and non-linear dynamics of the electro-oxidation of ethanol in alkaline media are presented, combining the data obtained in both kinetic processes to fully understand the effect of the cations during the catalytic reaction. Once the impact of different ions on conventional and complex kinetics was analyzed, the maximum values of the turnover frequencies in the presence of different anions and cations were estimated using the data obtained by electroanalytical methods and, with the results in hand it was possible to discuss the activity on a more fundamental basis. Also, from the data of the oscillatory dynamics, it was possible to perform an indirect evaluation of the chemical dissipation of the systems studied using the pseudo-stationary curves. Finally, the characterization of the oscillatory behavior of the electro-oxidation of ethanol in alkaline medium on platinum single-crystalline surfaces was performed, connecting the disparities in the oscillatory profile with the defects presented in each crystallographic planes.

Keywords: ethanol, oscillations, alkaline, electro-oxidation, turnover, single-crystals.

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação elétrica esquematizada de uma célula eletroquímica.	23
Figura 2 – (a) Curva de polarização para o sistema N-NDR, curva de polarização (b) região de bistabilidade na curva I vs. E em controle potencioestático e (c) região de bistabilidade em controle galvanostático.	26
Figura 3 – Esquema do sistema HN–NDR proposto por Krischer et al. (a) isoterma de adsorção da espécie bloqueante (linha sólida) e (b) curva de polarização na presença de uma espécie bloqueante. A curva de polarização N-NDR está representada pela linha tracejada e a região rachurada indica a região de resistência diferencial negativa escondida.	27
Figura 4 – Representação esquemática da interação do ciclo de <i>feedback</i> positivo e negativo responsáveis pela emergência de oscilações. A espécie química Y é responsável pelo surgimento do <i>feedback</i> negativo.	28
Figura 5 – Mecanismo de reação da eletro-oxidação de etanol em meio ácido (linhas sólidas) e alcalino (linhas tracejadas). As linhas vermelhas indicam os processos dependentes da oxidação da água. Em laranja: espécies na dupla camada, em azul: produtos solúveis em meio ácido, em verde: produtos solúveis em meio alcalino.	30
Figura 6 – Representação esquemática da (a) dupla camada elétrica e (b) variação do potencial ao longo da distância.	37
Figura 7 – Representação das diferentes interações entre cátions de diferentes tamanhos em uma superfície polarizada.	39
Figura 8 – Voltamograma cíclico de platina policristalina em meio alcalino (esquerda) e meio ácido (direita) na presença de diferentes íons a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e $T = 25^\circ\text{C}$. [Eletrólito] = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	43
Figura 9 – Ilustração das regiões integradas para o cálculo da carga de óxido na oxidação (Q_{ox}) e redução (Q_{red}). As regiões utilizadas para o cálculo estão destacadas em vermelho.	44
Figura 10 – (a) Voltamogramas cíclicos de platina policristalina em meio alcalino na presença de diferentes cátions a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e $T = 25^\circ\text{C}$. [Eletrólito] = $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, (b) comparação entre as varreduras lineares em LiOH e (c) KOH e diferentes concentrações [Eletrólito] = $0,1$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	46
Figura 11 – Voltamograma cíclico da eletro-oxidação de etanol em meio alcalino (esquerda) e meio ácido (direita) na presença de diferentes íons em platina policristalina a 50 mVs^{-1} e $T = 25^\circ\text{C}$. [Eletrólito] = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$	49

Figura 12 – Voltamograma cíclico da eletro-oxidação de etanol em meio alcalino na presença de diferentes íons em platina policristalina a 50 mVs^{-1} e $T = 25^\circ\text{C}$. [Eletrólito] = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (linha tracejada) e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (linha sólida). $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$	51
Figura 13 – Espectro de infravermelho em diferentes potenciais . $T = 25^\circ\text{C}$. $[\text{KOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$	52
Figura 14 – Espectro de infravermelho em diferentes potenciais . $T = 25^\circ\text{C}$. $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$	52
Figura 15 – Espectro de infravermelho em diferentes potenciais . $T = 25^\circ\text{C}$. $[\text{LiOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$	53
Figura 16 – Procedimento experimental executado para as cronoamperometrias.	64
Figura 17 – Voltamogramas cíclicos a 2 mV s^{-1} durante ROE em (a) meio ácido contendo ânions ClO_4^- e SO_4^{2-} e (b) meio alcalino contendo cátions K^+ , Na^+ e Li^+ . Lado direito: varredura galvanodinâmica a $1 \mu\text{A s}^{-1}$ em meio (c) ácido e (d) alcalino. [Eletrólito] = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e [Etanol] = $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	65
Figura 18 – Cronoamperometrias da ROE realizadas em meio alcalino (KOH , NaOH e LiOH) e meio ácido (H_2SO_4 e HClO_4). [Eletrólito] = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e [Etanol] = $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	67
Figura 19 – Frequência de turnover estimada a partir dos resultados cronoamperométricos, considerando diferentes fatores de decaimento (x) como o valor multiplicado pelo valor da corrente inicial $j(t_1)$. $n = 4$, [Eletrólito] = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e [Etanol] = $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	68
Figura 20 – Varredura linear da corrente ($v = 1 \mu\text{A s}^{-1}$) e de potencial durante ROE em meio ácido e alcalino para os diferentes íons. [Eletrólito] = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e [Etanol] = $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	77
Figura 21 – Correlação entre (a) a corrente de pico da voltametria cíclica ou (b) a corrente da morte da oscilação da galvanodinâmica e a corrente média ($j_{\text{média}}$) calculada a partir da integração da curva. Detalhes sobre a integração ao lado do gráfico correspondente. [Eletrólito] = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e [Etanol] = $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	78
Figura 22 – Influência da velocidade de varredura na varredura positiva do potencial em meio alcalino na presença de K^+ , Na^+ e Li^+ . [Eletrólito] = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e [Etanol] = $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	79
Figura 23 – Influência da velocidade de varredura na varredura positiva do potencial em meio alcalino. $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e [Etanol] = $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O gráfico inserido mostra a correlação entre a corrente de pico (j_p) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$).	81
Figura 24 – Influência da velocidade de varredura na galvanodinâmica em meio alcalino na presença de K^+ , Na^+ e Li^+ . $[\text{KOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e [Etanol] = $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	82

Figura 25 – Influência da velocidade de varredura na galvanodinâmica em meio alcalino na (a) janela de oscilação, (b) no potencial e (c) na corrente de nascimento e de morte da oscilação. [KOH] = 0,1 mol L ⁻¹ e [Etanol] = 0,5 mol L ⁻¹	84
Figura 26 – Efeito da concentração de etanol (de 0,05 a 1,0 mol L ⁻¹) na (a) varredura positiva da curva potenciodinâmica a 50 mV s ⁻¹ e (b) a correlação entre o logaritmo da concentração de etanol e o logaritmo da densidade de corrente referente a um valor de potencial. [NaOH] = 0,1 mol L ⁻¹	85
Figura 27 – Efeito da concentração de etanol (de 0,05 a 1,0 mol L ⁻¹) na (a) varredura positiva da curva galvanodinâmica a 1 µA s ⁻¹ e (b) a correlação entre o logaritmo da concentração de etanol e o logaritmo da densidade de corrente referente ao nascimento e morte das oscilações. [NaOH] = 0,1 mol L ⁻¹	86
Figura 28 – Efeito da concentração do (a) perclorato, (b) sulfato e (c) potássio na varredura positiva (I) e negativa (II) da varredura potenciodinâmica a 2,0 mV s ⁻¹ e na varredura galvanodinâmica a 1 µA s ⁻¹ . [Etanol] = 0,5 mol L ⁻¹	89
Figura 29 – Dissipação eletroquímica calculada em função da densidade de corrente interfacial para as curvas potenciodinâmicas e galvanodinâmicas em meio (a) ácido e (b) alcalino.....	92
Figura 30 – Dissipação eletroquímica calculada em função do potencial interfacial para as curvas potenciodinâmicas e galvanodinâmicas em meio (a) ácido e (b) alcalino.	93
Figura 31 – Dissipação eletroquímica calculada em função do potencial interfacial para as curvas galvanodinâmicas para três concentrações de hidróxido de potássio.....	94
Figura 32. Triângulo estereográfico unitário de metais cúbicos de face centrada.	99
Figura 33. Modelo de esfera rígida das faces de baixo índice de Miller para metais cúbicos de face centrada.	100
Figura 34 – (a) Célula eletroquímica convencional de três compartimentos utilizada durante os experimentos com eletrodos monocristalinos. (b) Configuração de menisco utilizada durante os experimentos eletroquímicos convencionais e em regime oscilatório.	102
Figura 35 – Esquema de uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos.	103
Figura 36 – Voltamograma cíclico de platina policristalina em solução aquosa de hidróxido de sódio 0,1 mol L ⁻¹ a 50 mV s ⁻¹ antes e após a adição de 0,5 mol L ⁻¹ de etanol e varredura galvanodinâmica a 0.15 µA s ⁻¹	105
Figura 37 – Oscilações de potencial durante a eletro-oxidação de etanol sobre platina policristalina para uma densidade de corrente de 4,8 mA cm ⁻² . [NaOH] = 0,1 mol L ⁻¹ e [CH ₃ CH ₂ OH] = 0,5 mol L ⁻¹	106

Figura 38 – Voltamogramas cíclicos de Pt(100), Pt(110) e Pt(111) em solução aquosa de hidróxido de sódio 0,1 mol L ⁻¹ a 50 mV s ⁻¹ antes e após a adição de 0,5 mol L ⁻¹ de etanol e varreduras galvanodinâmicas a 0.15 µA s ⁻¹	108
Figura 39 – Oscilações de potencial durante a eletro-oxidação de etanol sobre Pt(100) e Pt(110). [NaOH] = 0,1 mol L ⁻¹ e [CH ₃ CH ₂ OH] = 0,5 mol L ⁻¹	110
Figura 40 – (a) Potencial médio alcançado durante as oscilações em Pt(pc), Pt(100) e Pt(110) e (b) variação do número de ciclos e frequência média das oscilações. [NaOH] = 0,1 mol L ⁻¹ e [CH ₃ CH ₂ OH] = 0,5 mol L ⁻¹	110
Figura 41 – Voltametria cíclica em Pt(39,1,1), Pt(11,1,1) e Pt(311) antes e depois de adicionar etanol, v = 50 mV s ⁻¹ , [NaOH] = 0,1 mol L ⁻¹ e [CH ₃ CH ₂ OH] = 0,5 mol L ⁻¹	112
Figura 42 – Séries de potencial durante a eletro-oxidação de etanol sobre Pt(39,1,1), Pt(11,1,1 e Pt(311) com uma densidade de corrente normalizada de I _N = 0,5. [NaOH] = 0,1 mol L ⁻¹ e [CH ₃ CH ₂ OH] = 0,5 mol L ⁻¹	113
Figura 43 – Potencial médio alcançado durante as oscilações em Pt(39,1,1), Pt(11,1,1 e Pt(311) e Variação do número de ciclos e frequência média das oscilações. [NaOH] = 0,1 mol L ⁻¹ e [CH ₃ CH ₂ OH] = 0,5 mol L ⁻¹	114
Figura 44 – Voltametria cíclica em Pt(19,19,1), Pt(9,9,1) e Pt(551) antes e depois de adicionar etanol, v = 50 mV s ⁻¹ , [NaOH] = 0,1 mol L ⁻¹ e [CH ₃ CH ₂ OH] = 0,5 mol L ⁻¹	115
Figura 45 – Séries de potencial durante a eletro-oxidação de etanol sobre Pt(19,19,1), Pt(13,13,1), Pt(991), Pt(771) e Pt(551) com uma densidade de corrente normalizada de I _N = 0,5. [NaOH] = 0,1 mol L ⁻¹ e [CH ₃ CH ₂ OH] = 0,5 mol L ⁻¹	116
Figura 46 – Potencial médio alcançado durante as oscilações em Pt(19,19,1), Pt(13,13,1), Pt(991) e Pt(771) e Variação do número de ciclos e frequência média das oscilações. [NaOH] = 0,1 mol L ⁻¹ e [CH ₃ CH ₂ OH] = 0,5 mol L ⁻¹	117
Figura 47 – Voltametrias cíclicas em Pt(540) e Pt(210) antes e depois de adicionar etanol, v = 50 mV s ⁻¹ , [NaOH] = 0,1 mol L ⁻¹ e [CH ₃ CH ₂ OH] = 0,5 mol L ⁻¹	118
Figura 48 – Voltametrias cíclicas em eletrodos de platina da série n(100)x(110) antes e depois de adicionar etanol, v = 50 mV s ⁻¹ , [NaOH] = 0,1 mol L ⁻¹ e [CH ₃ CH ₂ OH] = 0,5 mol L ⁻¹	120
Figura 49 – Oscilações de potencial durante a eletro-oxidação de etanol sobre eletrodos de platina das séries n(100)x(110) e n(110)x(100), com uma densidade de corrente normalizada de I _N = 0,5. [NaOH] = 0,1 mol L ⁻¹ e [CH ₃ CH ₂ OH] = 0,5 mol L ⁻¹	121
Figura 50 – Potencial médio alcançado durante as oscilações sobre eletrodos de platina das séries n(110)x(100) e n(100)x(110). [NaOH] = 0,1 mol L ⁻¹ e [CH ₃ CH ₂ OH] = 0,5 mol L ⁻¹	123

Figura 51 – Variação do número de ciclos e frequência média das oscilações para eletrodos de platina das séries n(110)x(100) e n(100)x(110). [NaOH] = 0,1 mol L ⁻¹ e [CH ₃ CH ₂ OH] = 0,5 mol L ⁻¹	123
Figura 52 – Oscilações de potencial durante a eletro-oxidação de etanol sobre Pt(540), Pt(210), Pt(710), Pt(11,1,1) e Pt(311) com uma densidade de corrente normalizada de I _N = 0,5. [NaOH] = 0,1 mol L ⁻¹ e [CH ₃ CH ₂ OH] = 0,1 mol L ⁻¹	125
Figura 53 – Voltametrias cíclicas em Pt(100), Pt(110) e Pt(111) na presença de etanol e acetaldeído, v = 50 mV s ⁻¹ , [NaOH] = 0,1 mol L ⁻¹ , [CH ₃ CH ₂ OH] = 0,5 mol L ⁻¹ e [C ₂ H ₄ O] = 0,01 mol L ⁻¹	127
Figura 54 – Oscilações de potencial durante a eletro-oxidação de etanol e acetaldeído sobre Pt(100), Pt(110) e Pt(111) com uma densidade de corrente normalizada de I _N = 0,5. [NaOH] = 0,1 mol L ⁻¹ e [CH ₃ CH ₂ OH] = 0,1 mol L ⁻¹ e [C ₂ H ₄ O] = 0,01 mol L ⁻¹	128

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Carga de óxidos calculada para a região de oxidação e redução da superfície de platina nos diferentes eletrólitos utilizados em uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e a razão entre os dois valores.....	45
Tabela 2 – Carga de óxidos calculada para a região de oxidação (Q_{ox}) e redução (Q_{red}) da superfície de platina nos diferentes eletrólitos utilizados em uma concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e a razão entre os dois valores.....	47
Tabela 3 – Atribuição das frequências de FTIR nos espectros para oxidação de etanol.....	51
Tabela 4 – Valores de TOF considerando a contribuição de diferentes produtos formados, calculados a partir de dados experimentais de Wang et al. [91].....	62
Tabela 5 – Valores da corrente e densidade de corrente em controle difusional utilizando a equação de Randles-Sevcik. $[\text{Etanol}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $n=4$, $T = 30^{\circ}\text{C}$	80
Tabela 6 – Ordem de reação (m) e constante de velocidade (K) da formação de acetato a partir da reação de oxidação de etanol utilizando os dados das curvas potenciodinâmicas (Figura 26) e galvanodinâmicas (Figura 27).	87
Tabela 7 – Comparação entre a variação do potencial médio, tempo de indução, número de ciclo e frequência das oscilações sobre eletrodos de platina Pt(540), Pt(210), Pt(710), Pt(11,1,1) e Pt(311) para as concentrações de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol.	126

Sumário

Resumo.....	7
Abstract.....	8
Lista de Figuras.....	9
Lista de Tabelas.....	15
Capítulo 1: Introdução Geral.....	19
1.1 Sistemas Dinâmicos.....	21
1.2 Sistemas Polarizados	22
1.3 Sistema NDR	25
1.4 Eletro-Oxidação de Etanol	29
1.5 Eletro-Oxidação Oscilatória de Etanol	33
1.6 Objetivos Gerais	34
Capítulo 2: Influência dos Íons na Eletro-Oxidação de Etanol sobre Pt Policristalina em Meio Ácido e Alcalino	35
2.1 Introdução.....	37
2.2 Objetivos.....	40
2.3 Parte Experimental	41
2.4 Resultados e Discussão.....	42
2.5 Conclusão	54
Capítulo 3: Quantificação da Frequência de <i>Turnover</i> para Eletro-Oxidação de Etanol em Pt Policristalino em Meio Ácido e Alcalino	57
3.1 Introdução	59
3.1.1 Cálculo da Frequência de <i>Turnover</i>	59
3.2 Objetivos	62
3.3 Parte Experimental	63
3.4 Resultados e Discussão	64
3.5 Conclusão.....	70

Capítulo 4: Eletro-Oxidação Oscilatória de Etanol em Meio Ácido e Alcalino	71
4.1 Conversão Eletroquímica de Energia.....	73
4.2 Objetivos	75
4.3 Parte Experimental	76
4.4 Resultados e Discussão	76
4.5 Conclusão	95
 Capítulo 5: Eletro-Oxidação de Etanol em Monocristais de Pt em Meio Alcalino: O Efeito da Orientação Cristalográfica das Superfícies no Perfil Oscilatório	 97
5.1 Introdução	99
5.2 Objetivos	101
5.3 Material e metodologia	102
5.4 Resultados e discussão	105
5.6.1 Instabilidades durante a oxidação de etanol em platina policristalina, Pt(100), Pt(110) e Pt(111).....	105
5.6.2 Instabilidades durante a oxidação de etanol da série n(100)x(111)	111
5.6.3 Instabilidades durante a oxidação de etanol da série n(110)x(111)	115
5.6.4 Instabilidades durante a oxidação de etanol da série n(100)x(110) e n(110)x(100).....	118
5.6.5 Estudo do impacto da concentração de etanol nas oscilações em eletrodos monocristalinos.....	124
5.6.6 Impacto de intermediários nas oscilações	127
5.5 Conclusão.....	128
 Capítulo 6: Conclusões Gerais.....	 131
 Referência Bibliográfica.....	 135

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

Neste capítulo será apresentado o estado da arte da eletro-oxidação de etanol na cinética convencional e complexa. Também serão apresentados os objetivos gerais da tese.

1.1 Sistemas Dinâmicos

Oscilações químicas e eletroquímicas são atrativas devido ao surgimento da auto-organização dinâmica durante experimentos de eletrocatalise [1], eletrodeposição [2,3] e eletrodissolução [4,5]. Sistemas que apresentam oscilações eletroquímicas possuem grande vantagem ao se estudar o mecanismo reacional já que a variação da energia de Gibbs da reação, que desempenha um papel importante nos fenômenos oscilatórios, pode ser alterada continuamente varrendo-se o potencial do eletrodo de trabalho e o comportamento oscilatório é observado pela medida de corrente ou potencial ao longo do tempo [6].

Uma característica geral de sistemas capazes de apresentar oscilações é que eles possuem uma inclinação negativa da curva da corrente em função do potencial. Esse fenômeno de diminuição da corrente com aumento de potencial (i.e., resistência negativa) é usualmente chamada de passivação. Essa propriedade desempenha um papel importante na emergência das oscilações e podem explicar esse fenômeno juntamente com funções temporais. A corrente que atravessa o sistema eletroquímico durante a reação causa mudanças na concentração da camada do eletrólito próxima a superfície do eletrodo, e essas variações de concentração geram uma dependência temporal no comportamento do eletrodo [7]. Mais adiante neste capítulo, este fenômeno será explicado detalhadamente.

Em eletrocatalise, os sistemas mais estudados para compreensão do comportamento dinâmico sob condições potencioestáticas e galvanostáticas são a oxidação de ácido fórmico [8,9] e metanol [10], já que o entendimento da oxidação de moléculas pequenas pode ser aplicado para o desenvolvimento de tecnologias limpas, como células a combustível. Mesmo existindo diversos trabalhos teóricos e experimentais sobre comportamento temporal e espaço-temporal dessas e outras moléculas orgânicas pequenas, o mecanismo de bistabilidade e a emergência de oscilações ainda não são bem compreendidos [11].

No entanto, a investigação da eletro-oxidação oscilatória de moléculas orgânicas pequenas contribui para uma elucidação complementar do mecanismo de reação observado em regime convencional já que, durante a cinética complexa o mecanismo de reação é similar ao observado em regime convencional com a diferença de algumas rotas reacionais que evoluem

com uma velocidade de reação variável (oscilante) ao longo do tempo, de modo que quando uma rota paralela tem velocidade de reação rápida, a outra via é bloqueada [12].

Outro argumento que motiva a investigação de sistemas complexos em eletroquímica é o aumento da eficiência termodinâmica obtido pela dinâmica temporal. Prigogine [13] afirmou que o significado termodinâmico para a existência de uma dinâmica complexa no sistema deve-se ao fato de que este tipo de dinâmica tem um mecanismo mais eficiente para eliminar as condições de não equilíbrio e, portanto, possui uma transição mais rápida entre o estado inicial e final de equilíbrio. Sistemas conversores de energia, como células a combustível, a existência de uma dinâmica complexa implica numa alta eficiência na conversão de energia. Este fato foi observado por Mota et al. [14] para célula a combustível H_2/O_2 na qual o hidrogênio utilizado possuía traços de CO.

Do ponto de vista teórico, a melhor conversão de energia provém da menor dissipação química do sistema de reação. No campo da eletrocatalise, a maior eficiência termodinâmica ocorre devido a ativação e desativação contínua da superfície do eletrocatalisador durante o curso da reação, aumentando o tempo médio no qual o catalisador opera ativamente em comparação com a cinética em regime convencional, ou seja, aumentando o tempo médio no qual o catalisador opera com uma baixa cobertura de veneno e, portanto, com maior desempenho geral.

Nesse trabalho o comportamento oscilatório da reação de oxidação de etanol em meio alcalino será investigado para obter informações catalíticas adicionais a cinética convencional.

1.2 Sistemas Polarizados

A célula eletroquímica pode ser associada a um circuito eletroquímico equivalente, como ilustrado na

Figura 1 no qual o potencial aplicado, E , entre o eletrodo de trabalho (WE) e o eletrodo de referência (RE) segue a seguinte expressão:

$$E = \varphi_{DL} + i_t R_{ext} + i_t R_{\Omega} \quad (1)$$

na qual φ_{DL} é o potencial da dupla camada, i_t é a corrente total, R_{ext} é a resistência externa inserida entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e R_Ω é a queda ôhmica devido à resistência da solução. O segundo termo da equação pode ser variado adicionando uma resistência externa em série ao circuito eletroquímico.

Figura 1 – Representação elétrica esquematizada de uma célula eletroquímica.

Fonte: Sallum, Loriz Francisco. Adaptado de Orlik, Marek. “Self-Organization in Electrochemical Systems I: General Principles of Self-Organization. Temporal Instabilities” Ed. Springer, Berlim, 2012. Chapter 2 Stability of Electrochemical Systems p.75.[15]

Assim, o potencial E engloba o potencial da dupla camada (φ_{DL}) e a diferença de potencial devido à queda ôhmica originada pela resistência presente no eletrólito suporte e, também, por uma resistência externa que pode ser acoplada ao sistema. Geralmente, a resistência da solução possui um valor baixo e para observar oscilações em modo potenciostático é necessária a utilização de uma resistência externa.

O eletrodo de trabalho está representado por uma conexão em paralelo entre um capacitor de placas paralelas, equivalente à capacitância da dupla camada elétrica (C_{DL}), e um componente representando a impedância faradaica do sistema (Z_F) que é a oposição do circuito elétrico à passagem de corrente quando é submetido a uma diferença de potencial.

De acordo com a lei de Kirchhoff, a corrente total do sistema é a soma da corrente capacitiva e da corrente faradaica, ou seja:

$$i_t = C_{DL} \frac{d\varphi}{dt} + i_F(\varphi) \quad (2)$$

Rearranjando a equação (1) e substituindo na equação (2), pode-se obter a igualdade a seguir:

$$\frac{E-\varphi}{R_{ext}+R_{\Omega}} = C_{DL} \frac{d\varphi}{dt} + i_F(\varphi) \quad (3)$$

A equação (3) relaciona todos os parâmetros do sistema, além de auxiliar na análise do comportamento do potencial da dupla camada elétrica e determinar a estabilidade do sistema em relação às pequenas perturbações da diferença de potencial ao longo do tempo $\left(\frac{d\delta\varphi}{dt}\right)$ sob regime de potencial aplicado fixo, isto é, $\frac{d\varphi_{DL}}{dt}$. Assim:

$$C_{DL} \frac{d\delta\varphi}{dt} = -\frac{di_F(\varphi)}{d\varphi} d\varphi - \frac{d\varphi}{R_{ext}+R_{\Omega}} \quad (4)$$

O termo $\frac{di_F(\varphi)}{d\varphi}$ é definido como Z_F^{-1} , que é o inverso da impedância faradaica, e o termo $R_{ext} + R_{\Omega}$ é a resistência total, definida como R . Assim, rearranjando a equação (4), temos que:

$$C_{DL} \frac{d\delta\varphi}{dt} = -(Z_F^{-1} + R^{-1})d\varphi \quad (5)$$

De acordo com a equação (5), se o termo $(Z_F^{-1} + R^{-1})$ for positivo, a perturbação diminui com o tempo, se tornando estável. Se a resistência do sistema for baixa, o valor de sua inversa é alto e, independentemente do valor de impedância, o segundo termo da equação sempre terá um valor negativo. No entanto, se a resistência do sistema for alta, o valor de sua inversa é baixo e o valor do segundo termo da equação depende do sinal de impedância do sistema. Se a impedância faradaica possuir um valor positivo, o segundo termo da equação terá um sinal negativo, indicando estabilidade do sistema. Já no caso da impedância possuir um valor negativo, o segundo termo da equação terá um sinal positivo, indicando um aumento das perturbações ao longo do tempo e, com isto, o potencial da dupla camada elétrica. Neste caso, a região que engloba valores negativos de Z_F é denominada de região Resistência Diferencial Negativa (do inglês, *Negative Differential Resistance, NDR*), que será descrita na próxima seção.

1.3 Sistema NDR

Os fenômenos não lineares de sistemas homogêneos são determinados por uma equação da variação do potencial da dupla camada, que depende da interligação entre a cinética interfacial e as propriedades externas do circuito elétrico, ou seja, da relação entre as variáveis químicas e elétricas do sistema que afasta o sistema eletroquímico do estado estacionário estável [16]. Os sistemas eletroquímicos que apresentam fenômenos não lineares são classificados como NDR [17]. A região em que ocorre a NDR é uma região de singularidade do sistema na qual há uma diminuição da taxa reacional com o aumento do sobrepotencial. Este fenômeno acontece devido a basicamente três motivos [17]:

- ✓ Diminuição da área eletroativa do eletrodo, que faz com que a reação global ocorra a uma taxa menor;
- ✓ Diminuição da taxa de transferência de elétrons que ocorre devido à ocupação dos sítios ativos por intermediários reacionais;
- ✓ Diminuição da concentração da espécie eletroativa, que ocorre pela dificuldade do transporte de massa das espécies do seio da solução para o plano externo de *Helmholtz*, modificando o potencial da dupla camada por cargas não compensadas.

A região de NDR é dada por uma forma de N ou S na curva de polarização I vs. ϕ . O primeiro tipo é o mais frequente e chamado sistema N–NDR, já o outro tipo é chamado de sistema S–NDR. A principal diferença entre estes dois sistemas é que no N–NDR o potencial da dupla camada tem o papel de ativador, i.e., é a variável autocatalítica do *feedback* positivo, enquanto que em sistemas S–NDR esta mesma variável possui um papel de inibidor, ou seja, é a variável do *feedback* negativo [17].

Além disso, quando a região de NDR está escondida, o sistema é denominada HN–NDR (*Hidden N–NDR*), classe na qual pertencem as reações de oxidação de moléculas orgânicas pequenas. Dependendo das condições experimentais, três tipos de osciladores podem ser observados em sistemas NDR [1,16]:

- ✓ Osciladores nos quais oscilam sob controle estritamente potencioestático, ou seja, na ausência de queda ôhmica;
- ✓ Osciladores nos quais oscilam sob controle potencioestático na presença de uma resistência externa;
- ✓ Osciladores nos quais oscilam sob controle galvanostático.

A Figura 2(a) mostra a curva de polarização I vs. ϕ_{DL} com formato N. Pela ilustração é possível observar que existe uma região em que a corrente diminui com o aumento do potencial. De acordo com a equação (5) apresentada anteriormente, esta região surge se a resistência do sistema for alta e a impedância do sistema for negativa [18].

Figura 2 – (a) Curva de polarização para o sistema N-NDR, curva de polarização (b) região de bistabilidade na curva I vs. E em controle potencioestático e (c) região de bistabilidade em controle galvanostático.

Fonte: Sallum, Loriz Francisco. Figura adaptada de Orlik, M., *Self-Organization in Electrochemical Systems I: General Principles of Self-organization. Temporal Instabilities*, Springer, Berlin, 2012.[15]

Para certos valores de resistência externa, o sistema N–NDR apresenta uma região de instabilidade representada pela linha tracejada na Figura 2(b), devido a deformação causada pela queda ôhmica. Durante a varredura positiva de potencial, a corrente aumenta até certo valor $I(E_2)$ e decresce para o valor de corrente correspondente na linha localizada abaixo. Durante a varredura negativa de potencial, o valor da corrente $I(E_1)$ salta para um valor maior. Estes dois pontos são chamados de pontos de bifurcação sela-nó pois o sistema passa de monoestável para biestável, ou seja, apresenta dois estados (estáveis) possíveis para o mesmo conjunto de parâmetros. A região localizada entre estes dois pontos é a região na qual o sistema apresenta tais instabilidades.

Em relação ao controle galvanostático, durante a varredura positiva e negativa de corrente há um salto de potencial que esconde a região de resistência negativa, surgindo uma região de biestabilidade, como mostra a Figura 2c. Conclui-se então que a estabilidade observada na região N–NDR sob condições estritamente potenciostáticas é instável sob condições galvanostáticas.

Para que a região de resistência negativa esteja escondida, deve-se existir a adsorção de espécies bloqueantes em baixos potenciais, que impedem o processo de transferência de carga. Este processo está exemplificado na Figura 3, de acordo com o modelo genérico proposto por Krischer et al.[19].

Figura 3 – Esquema do sistema HN–NDR proposto por Krischer et al. (a) isoterma de adsorção da espécie bloqueante (linha sólida) e (b) curva de polarização na presença de uma espécie bloqueante. A curva de polarização N-NDR está representada pela linha tracejada e a região rachurada indica a região de resistência diferencial negativa escondida.

Fonte: Sallum, Loriz Francisco. Figura adaptada de Krischer, K. et al., *Nonlinear Dynamics in Electrochemical Systems*, John Wiley & Sons, 2002. [17]

Sistemas que possuem uma variável e um processo autocatalítico envolvido (*feedback* positivo) apresentam biestabilidade, ou seja, para um mesmo conjunto de parâmetros apresenta dois estados possíveis. Para que haja emergência de oscilações simples, uma segunda variável, Y , deve ser acrescida ao sistema, que acopla ao sistema um *feedback* negativo, ou seja, um processo inibitório. Além disso, o processo autocatalítico deve ocorrer em uma escala de tempo mais rápida que o processo de inibição, ou seja, a resposta para a variação do potencial deve ocorrer com certo atraso. Neste caso, há o aparecimento de oscilações harmônicas [17].

Sistemas que apresentam oscilações complexas, como de modo misto, quasiperiodicidade e caos necessitam da incorporação de, pelo menos, mais um grau de liberdade [20], que pode

estar relacionado tanto com o transporte de massa de Y como com uma etapa química de formação de uma espécie intermediária ou a interação de íons do eletrólito suporte no processo reacional.

Assim, as instabilidades observadas em sistemas eletroquímicos pertencentes a esta classe resulta de dois fatores: o sistema deve estar afastado do equilíbrio termodinâmico e deve existir um acoplamento entre um *feedback* positivo e um *feedback* negativo [17,21,22], como ilustrado na Figura 4.

Figura 4 – Representação esquemática da interação do ciclo de *feedback* positivo e negativo responsáveis pela emergência de oscilações. A espécie química Y é responsável pelo surgimento do *feedback* negativo.

Fonte: Sallum, Loriz Francisco. Adaptado de Krischer, K. et al., *Oscillations and other dynamic instabilities*, Handbook of Fuel Cells, John Wiley & Sons, 2003.[22]

O acoplamento das duas realimentações ocorre para a estabilização do potencial do eletrodo e ocorre tanto em modo potenciostático como galvanostático. Em modo potenciostático, uma flutuação positiva de ϕ_{DL} na região de NDR diminui a corrente total do sistema e, conseqüentemente o potencial E , que é compensado pelo próprio potenciostato, aumentando ϕ_{DL} , ou seja, ocorre um processo de autocatálise. Em altos potenciais há a ocorrência de reações de oxidação e liberação de elétrons, ou seja, aumento da corrente total e, para que o potencial E permaneça constante, ϕ_{DL} volta à condição inicial, e este processo é referente ao *feedback* negativo. Alterando para o modo galvanostático, uma flutuação positiva do potencial do eletrodo,

aumenta o valor do potencial E aplicado, que aumenta ϕ_{DL} . Em altos potenciais ocorrem reações de oxidação que libera sítios superficiais e o potencial E diminui para manter a corrente total constante, com isto, ϕ_{DL} também diminui, retornando ao valor inicial.

1.4 Eletro-Oxidação de Etanol

A preocupação nas últimas décadas sobre a disponibilidade de combustíveis fósseis como sendo a principal fonte de energia utilizada tem estimulado o interesse em pesquisas relacionadas a fontes alternativas de energia, especialmente em células a combustível. Como alternativa à utilização de hidrogênio como combustível anódico, a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas tem sido amplamente estudada e entender o mecanismo de reação envolvido é uma questão central sob ponto de vista tanto teórico quanto prático. A reação de oxidação de etanol (ROE) tem sido tópico em inúmeras pesquisas já que possui alta densidade energética teórica ($8,0 \text{ kWh kg}^{-1}$) [23], pode ser produzido em grande quantidade como biocombustível renovável pela fermentação da biomassa [24] e tanto o etanol quanto seu produto final, CO_2 , são relativamente não tóxicos [25,26].

O principal desafio no processo de eletro-oxidação de etanol é a melhoria da eficiência pelo rompimento da ligação C–C. A maioria dos estudos encontrados na literatura para elucidar mecanismos de reação, identificação e quantificação de intermediários e produtos está relacionada à oxidação de etanol em meio ácido, já que as membranas utilizadas em células a combustível são em sua maioria trocadoras de prótons [27–29], e utiliza platina como catalisador, pois esse metal é considerado o melhor catalisador de moléculas orgânicas pequenas [30–32]. Dependendo do pH do eletrólito e do catalisador utilizado, as vias reacionais podem sofrer alterações, e pode haver formação de diferentes produtos e/ou mudanças na quantidade de cada produto. Já é aceito que a oxidação de etanol possui dois caminhos de reação, tanto para baixos valores de pH quanto para altos [33] como mostrado na Figura 5.

Na via C_2 , não há quebra da ligação C–C, e o etanol pode ser oxidado para acetaldeído e subsequentemente para ácido acético ou acetato, transferindo apenas 4 elétrons no final do

processo [34]. O ácido acético/acetato é o produto final do mecanismo, já que sua oxidação é muito difícil em condições ambientes [24] e é uma espécie estável sobre platina em potenciais em que há evolução de oxigênio[35]. Alternativamente, na via C₁, há a quebra da ligação carbono-carbono, produzindo CO adsorvido e CH_x adsorvido que, posteriormente, podem ser oxidadas à CO₂, liberando 12 elétrons no total [36].

Figura 5 – Mecanismo de reação da eletro-oxidação de etanol em meio ácido (linhas sólidas) e alcalino (linhas tracejadas). As linhas vermelhas indicam os processos dependentes da oxidação da água. Em laranja: espécies na dupla camada, em azul: produtos solúveis em meio ácido, em verde: produtos solúveis em meio alcalino.

Fonte: Sallum, Loriz Francisco. Adaptado de Lai, S. C. S. et al. "Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction" *Catalysis Today* 154 (2010) 92-104 [25].

Trabalhos na literatura indicam que a ROE é estritamente depende da estrutura do catalisador [36,37] e, na presença de ânions que se adsorvem fortemente nos sítios metálicos, a atividade catalítica da reação diminui. A via C₂ é a preferencial durante a eletro-oxidação de etanol em meio ácido [34,38] e, em altos valores de pH, uma maior produção de CO₂ é observada. Os resultados obtidos a partir de dados de espectrometria de massas eletroquímica diferencial por Rao et al. [29] revelam que a distribuição de produtos varia com a mudança de pH, sendo que em altos valores de pH foi observado uma maior contribuição do CO₂ para a corrente total da oxidação de etanol, sendo detectado a partir de 0,80 V.

Além disso, a natureza da etapa inicial de desidrogenação ainda está sob discussão, relacionada tanto com o equilíbrio em solução devido ao pK_a do álcool quanto com o processo de

adsorção na superfície do catalisador formando espécies etoxi adsorvidas necessárias para oxidação posteriores [39].

O uso de eletrólitos alcalinos fornece algumas vantagens em relação à oxidação de etanol em baixos valores de pH, como observado por Lai et al. [25] a partir de voltametrias cíclicas e resultados em FTIR. As principais diferenças observadas foram a maior atividade catalítica e o menor potencial de onset alcançados em meio alcalino. Os resultados obtidos por FTIR confirmaram a presença de CO adsorvido linearmente e em ponte, este último não observado em meio ácido. Além disso, as bandas referentes a essas estruturas estavam presentes em 0,6 V em meio alcalino, indicando a rápida quebra da ligação C-C e oxidação lenta de CO neste meio. Espécies CH_x não foram detectadas em meio alcalino e acetaldeído e acetato foram detectados em ambos os eletrólitos, espécies detectadas também por HPLC [40].

Outro ponto positivo é a variedade de materiais que podem ser utilizados para fabricar eletrodos em ambiente alcalino, que são mais estáveis e baratos que os utilizados em meio ácido [41], como exemplo o paládio [40] e ligas metálicas [25,42–46] que têm apresentado um bom desempenho na oxidação de álcoois em meio alcalino.

Para conseguir um melhor desempenho da ROE, além da variação da composição e morfologia do catalisador como citado anteriormente, outros parâmetros como concentração de etanol [25,47] e temperatura da reação [48,49] foram estudados. Camara e colaboradores [34] variaram a concentração de etanol de 0,05 a 1,0 mol L⁻¹ e quantificaram os produtos solúveis da reação em meio ácido utilizando a técnica FTIR *in situ*. Primeiramente, a partir de experimentos cronoamperométricos, foi verificado que a densidade de corrente varia, em forma de parábola, com a variação da concentração de etanol, sendo que a atividade catalítica máxima se dá na concentração de 0,5 mol L⁻¹ da espécie reagente. Os resultados indicaram que a máxima produção de CO₂ é para uma concentração de 0,025 mol L⁻¹ e, após este valor, ela decai com o aumento da concentração de etanol.

A produção de ácido acético exibe um máximo entre 0,1 e 0,4 mol L⁻¹ de etanol e sua quantidade é seis vezes maior que a de CO₂. Já o acetaldeído foi detectado a partir de uma concentração de 0,1 mol L⁻¹ de etanol. A partir deste valor, ele se torna o produto majoritário e sua concentração aumenta com o aumento da concentração do reagente, obtendo um máximo para uma concentração de 0,5 mol L⁻¹ de etanol. Acima deste valor, sua concentração permanece constante. Isto leva a conclusão de que a distribuição das espécies na solução é totalmente

dependente da concentração inicial de etanol. Porém, a questão principal que ainda não foi solucionada sobre a ROE é a quebra da ligação C–C.

A via C₁ é mais favorecida em meio alcalino [29], todavia não na extensão requerida para ser empregado em células a combustível. Sun e colaboradores [48] sugeriram que a temperatura é o principal fator para a quebra da ligação C–C, podendo este fator aumentar a eficiência da produção de CO₂ em cerca de 50%, fato também comprovado por Verma e colaboradores [49].

As propriedades difusionais em relação à ROE foram estudadas apenas por dois autores [3,10]. Tanto em meio alcalino quanto em meio ácido, foi observado que a inserção de uma convecção forçada resultou em um leve aumento da densidade de corrente durante a varredura anódica do voltamograma cíclico ao se comparar com a condição estacionária. Entretanto, a modificação da frequência de rotação do eletrodo não causou mudanças significativas no valor de densidade de corrente em meio alcalino, sugerindo que a reação de oxidação de etanol é controlada pela velocidade de reação e não pelo transporte de espécies reagentes para o eletrodo.

Em eletrólito ácido, em condições experimentais específicas, Colmati e colaboradores [36] verificaram o aumento da densidade de corrente, associando este fato com a retirada de ácido acético, e com isto uma menor adsorção de acetato, das proximidades do eletrodo, já que a difusão do etanol para a superfície metálica não é o passo determinante do processo.

Concluindo, a eficiência da ROE é muito baixa quando comparada com outras moléculas orgânicas mais simples, como o metanol, devido à dificuldade de quebra da ligação C–C. O processo de eletro-oxidação de etanol possui múltiplas etapas, nas quais produtos como acetaldeído e ácido acético são formados. A eficiência e seletividade deste processo de oxidação podem ser aprimoradas, mas para isso é necessário um entendimento mecanístico detalhado da reação que foi estudada, em maior parte da bibliografia encontrada na literatura, em meio ácido. Apesar de haver problemas ao estudar esta reação em meio alcalino pelas técnicas de FTIR e DEMS em razão à formação de carbonato e bicarbonato devido a solubilidade do CO₂ em altos valores de pH, é necessário compreender totalmente a ROE em meio alcalino, já que ela apresenta diversas vantagens sobre a reação em meio ácido.

A análise de instabilidades dinâmicas pode auxiliar a desvendar o mecanismo da reação, além de obter informações complementares relacionadas à cinética superficial. As oscilações observadas durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas são associadas à presença de uma resistência diferencial negativa “escondida” (HN-NDR) [50] devido à inibição da reação em

baixos potenciais por espécies que envenenam a superfície do eletrodo, apenas removidas em altos potenciais através da reação com espécies oxigenadas [51]. Nesse sentido, as instabilidades dinâmicas emergem devido à competição por sítios superficiais entre diferentes espécies. Por haver pouco conhecimento sobre a química de superfície envolvida e sobre as instabilidades dinâmicas que ocorrem em meio alcalino, o estudo de eletrocatalise neste meio é um tema atual e bastante promissor.

1.5 Eletro-Oxidação Oscilatória de Etanol

A dinâmica oscilatória de etanol ainda foi pouco explorada, havendo uma carência de estudos relacionados a esta área, ao contrário de ácido fórmico e metanol, que foram extensivamente estudados. Schell e colaboradores [52–54] investigaram a presença de instabilidades durante a eletro-oxidação de etanol tanto em meio ácido quanto alcalino. Eles verificaram a presença de dois tipos de biestabilidade para a reação de oxidação de etanol em NaOH: uma relacionada com a coexistência de estados estacionários e a outra relacionada com a coexistência de um estado oscilatório com um estado estacionário. Além disso, concluíram que as oscilações de potencial durante a oxidação de etanol emergem devido à presença de mais de uma via reacional.

Em sua tese de doutorado [55], Boscheto estudou a eletro-oxidação oscilatória de etanol em meio ácido com utilização das técnicas de espectroscopia de infravermelho *in situ* e de espectrometria de massas *on-line* simultaneamente à técnica eletroquímica de salto galvanostático em uma célula de fluxo. Foi observado que as oscilações se mantêm em altos valores de potencial, o qual pode estar associado à produção de ácido acético. Além disso, com a técnica de infravermelho *in situ* foi observado que a intensidade das bandas de CO adsorvidos linearmente e acetato oscilam em antifase, indicando que a espécie compete por sítios ativos e com DEMS, concluiu-se que a via indireta não é a principal via contribuindo para a corrente total.

1.6 Objetivos Gerais

O objetivo geral deste projeto é estudar aspectos envolvidos na eletro-oxidação oscilatória de etanol em meio alcalino sobre superfície policristalina de platina. Além da caracterização da dinâmica oscilatória, também foi realizada uma interpretação do mecanismo reacional, sobretudo em relação à influência dos cátions durante o processo catalítico, utilizando os resultados de dinâmica oscilatória e convencional em conjunto para extrair o máximo de informações com técnicas eletroquímicas.

A partir disso, a tese foi estruturada da seguinte forma: no Capítulo 2, a reação de eletro-oxidação de etanol foi estudada em meio ácido e alcalino e algumas diferenças foram apontadas. Foi analisado o impacto da natureza e da concentração dos íons na formação de óxidos na superfície de platina policristalina durante a reação catalítica convencional; no Capítulo 3, a frequência de turnover, amplamente utilizado em catálise será calculada para os dados eletroquímicos obtidos a partir da cinética convencional e complexa de etanol. Será apresentado um procedimento para estimar o valor deste índice em meio ácido e alcalino, na presença de diferentes íons em solução e discutir a relação dos valores encontrados com a atividade catalítica observada na voltametria cíclica; no Capítulo 4, a eletro-oxidação de etanol em meio alcalino foi estudada com base na investigação da dinâmica oscilatória e utilizando os perfis oscilatórios dos estados estacionários do sistema foi desenvolvida uma metodologia para estimar a dissipação teórica de energia química do sistema; e no Capítulo 5, o comportamento dinâmico da eletro-oxidação de etanol em meio alcalino foi caracterizado para diversas superfícies monocristalinas de platina. Foi realizado um estudo da influência de inserção de defeitos nos planos basais da platina sobre a atividade catalítica e nos perfis oscilatórios. Estes resultados foram realizados durante o estágio de doutorado no Grupo de Eletroquímica da Universidade de Alicante, sob orientação do Prof. Juan Feliu.

CAPÍTULO 2

INFLUÊNCIA DOS ÍONS NA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL SOBRE Pt POLICRISTALINA EM MEIO ÁCIDO E ALCALINO

Neste capítulo será investigado a influência de ânions e cations, a variação de suas concentrações e a concentração de etanol na dinâmica convencional da ROE. Parte dos resultados apresentados neste capítulo foi publicado em: SALLUM, L. F.; MOTA-LIMA, A.; GONZALEZ, E. R. Galvano- and potentio-dynamic studies during ethanol electro-oxidation reaction in acid vs. alkaline media: Energy dissipation and blocking nature of potassium. **Electrochimica Acta**, v. 239, p. 247-259, 2019.

2.1 Introdução

Os fenômenos da dupla camada elétrica foram observados no início do século XIX durante os experimentos com eletrodos de mercúrio. O modelo mais comumente utilizado para entender fenômenos de superfície surgiu em 1963 e foi proposto por J. O'M. Bockris, M. A. V. Devanathan e K. Alex Müller [56]. Este modelo da dupla camada elétrica considera a ação do solvente na interface eletrodo/eletrólito. De acordo com esta teoria, as moléculas do solvente adsorvidas se alinham na superfície do eletrodo, sendo que esta primeira camada de moléculas de solvente possui uma forte orientação do campo elétrico. A linha que passa no centro dessas moléculas é chamado de plano de Helmholtz interno (*Inner Helmholtz Plane, IHP*). Os íons adsorvidos especificamente, parcialmente solvatados aparecem nesta camada, como mostra a Figura 6(a). Os íons solvatados se encontram fora do IHP e a linha que passa no centro desses íons é chamada de plano de Helmholtz externo (*Outer Helmholtz Plane, OHP*).

Figura 6 – Representação esquemática da (a) dupla camada elétrica e (b) variação do potencial ao longo da distância.

Fonte: Sallum, Loriz Francisco. Figura adaptada de Bockris, J. O'M.; Reddy, A. K. N.; *Modern Electrochemistry - An Introduction to an Interdisciplinary Area*, Springer US, New York, 3rd, Vol. 2, 1977.[56]

De acordo com a ilustração, o eletrodo está carregado positivamente e a solução aquosa, representada por círculos azuis, solvatando os cátions e os ânions. Os cátions possuem raio pequeno e maior densidade energética, logo são mais fortemente solvatados. Já os ânions possuem raios maiores e menor densidade energética, permitindo adsorção específica, ou seja, uma adsorção direta na superfície metálica.

A Figura 6(b) mostra a variação do potencial elétrico à medida que se afasta da superfície do metal. O valor de potencial dentro do metal é considerado constante, e sua variação entre a superfície do eletrodo e o plano externo de Helmholtz ($\Delta\phi_H$) pode ser considerada linear devido à alta adsorção das espécies nesta região. Já na camada difusa, há uma queda de potencial ($\Delta\phi_{dif}$) que se estabiliza ao atingir o seio da solução.

Os modelos clássicos da interface eletrodo/eletrólito consideram interações covalentes e eletrostáticas entre o adsorbato e a superfície metálica. Nas interações covalentes há a formação de uma ligação direta entre o adsorbato e o eletrodo, envolvendo quimissorção, transferência de elétrons e perda da camada de hidratação do íon, sendo localizadas no plano interno de Helmholtz (IHP). As interações eletrostáticas entre o íon e o metal são relativamente fracas, afetam a concentração do íon nas vizinhanças do eletrodo e são localizadas no plano externo de Helmholtz (OHP). Ou seja, a teoria clássica da dupla camada não considera a influência das interações não-covalentes (que incluem ligações de hidrogênio, ligações entre o cátion e a água e ligações entre cátion e hidroxilas) na atividade eletrocatalítica dos substratos metálicos durante as reações.

De acordo com Strmcnik et al.[57,58], as interações não-covalentes também devem ser consideradas ao estudar reações eletrocatalíticas em meio alcalino. Os autores mostraram que os cátions metálicos hidratados interagem com as espécies oxigenadas presentes na superfície de platina causando variações na atividade eletrocatalítica durante a eletro-redução de oxigênio e eletro-oxidação de hidrogênio e metanol. Sabe-se que a energia de solvatação diminui com o aumento do raio do cátion e isto interfere na forma com que diferentes cátions interagem com o eletrodo. Cátions menores possuem alta densidade de carga e, como há a perda da camada de solvatação, a interação ocorre diretamente entre o cátion e as moléculas adsorvidas na superfície do eletrodo, localizadas no IHP. Já para cátions maiores, a densidade de carga é baixa e a interação ocorre através da camada de solvatação no OHP. Os diferentes tipos de interação estão ilustrados na Figura 7.

O efeito de cátions alcalinos (Li^+ , Na^+ e K^+) vem sendo descrito como um fator importante para a atividade catalítica [50], mas ainda pouco se sabe sobre o mecanismo de reação envolvido, já que modelos clássicos da interface sólido/líquido são insuficientes para uma compreensão mais geral, como já explicado anteriormente.

Figura 7 – Representação das diferentes interações entre cátions de diferentes tamanhos em uma superfície polarizada.

Fonte: Sallum, Loriz Francisco. Figura adaptada de D. Strmcnik, K. K. Kodama, D. van der Vliet e N. M. Markovic, “The role of non-covalent interactions in electrocatalytic fuel-cell reactions on platinum,” *Nature Chemistry*, vol. 1, pp. 466-472, 2009.[57]

O estudo da interação não-covalente entre o cation hidratado e o hidróxido adsorvido auxilia no entendimento de como este parâmetro influencia na reatividade e na cinética reacional da oxidação de moléculas orgânicas. Estudos recentes [57,59] sobre a oxidação de metanol e etileno glicol em meio alcalino sugerem que a atividade catalítica é inversamente proporcional a concentração destes clusters na interface, resultado do bloqueio de sítios ativos de Pt para adsorção de reagentes e formação de intermediários.

Sitta e colaboradores [59] estudaram a influência do tamanho dos cátions na oxidação de etileno glicol sobre platina utilizando espectroscopia FTIR *in situ*, concluindo que a natureza do cátion influencia a velocidade da reação, especialmente a quebra da ligação C–C. Na presença de lítio, o principal produto formado é o oxalato, já em solução de hidróxido de potássio é o

carbonato indicando que cátions menores impedem a quebra da ligação C–C devido a menor quantidade de sítios ativos. Além disso, há um aumento da velocidade da reação na sequencia $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$.

Em contrapartida, resultados obtidos durante a oxidação de CO indicam que as interações não-covalentes auxiliam na sua remoção e ativação dos sítios do catalisador [60], indicando que esse tipo de interação pode tanto auxiliar como impedir a ocorrência de diferentes reações na interface, como observado recentemente por Lopes et al.[61]. Eles verificaram que o OH_{ads} possui papéis distintos na ROE: em baixos potenciais auxilia na reação e em altos potenciais age apenas como espectador. Na presença de Li^+ , a ROE em Pt(111) apresentou um menor potencial de onset quando comparado com o potencial de onset na presença de Na^+ e em relação a distribuição de produtos, não foi observada nenhuma diferença ao modificar os cátions alcalinos.

No entanto, a interação do cátion com o metal, apesar de influenciar a cinética da ROE, não gera fluxo de elétrons na superfície e, por isso, são denominados de processos não-faradaicos. Quando há apenas este tipo de processo ocorrendo na interface sólido/líquido, o sistema se assemelha a um capacitor de placas paralelas e a corrente gerada é proporcional à velocidade de varredura e em certo valor de potencial constante, a corrente é nula. Já quando há redução e oxidação de espécies na superfície do eletrodo, em processos denominados faradaicos, há fluxo de espécies e modelos mais sofisticados são necessários para descrever o comportamento do sistema.

2.2 Objetivos

Experimentos eletroquímicos convencionais foram conduzidos com a finalidade de:

- ✓ Analisar o impacto da natureza e da concentração dos íons sobre a formação de óxidos na superfície de platina policristalina;
- ✓ Analisar o impacto do tipo e da concentração dos íons sobre a cinética convencional da eletro-oxidação de etanol em meio ácido e alcalino;

O comportamento eletroquímico foi estudado utilizando diversos íons e concentrações de eletrólito. Primeiramente, foi verificado o comportamento cinético na presença dos diferentes íons em uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, a concentração do íon em solução foi aumentada para $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para observar a influência da quantidade de íons na dupla camada sobre a oxidação de etanol.

2.3 Parte Experimental

Utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. O eletrodo de trabalho (*working electrode*, WE) constituiu-se de uma placa de platina policristalina lisa com $0,3 \text{ cm}^2$ de área geométrica. Uma placa de platina platinizada, com área muito superior ao WE, foi utilizada como contra eletrodo (*counter electrode*, CE). Como eletrodo de referência, foi utilizado o eletrodo reversível de hidrogênio (*reference hydrogen electrode*, RHE) confeccionado com concentração idêntica e com o mesmo eletrólito suporte. Todo o material de vidro foi limpo com uma mistura de concentrado nítrico e sulfúrico 1:1 ácidos seguidos de fervura repetida com água ultrapura.

Os eletrólitos empregados foram ácido sulfúrico (Merck, 95-97%), ácido perclórico (Merck, 70-72%), K (Sigma-Aldrich, 99,99%), hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich, 99,99%), hidróxido de lítio monohidratado (J.T. Baker, 99,995%). Todas as soluções foram preparadas com álcool etílico absoluto (PanReac, absoluto) e água ultrapura (Millipore).

Antes de cada experimento, os eletrólitos foram desareados borbulhando-se argônio na solução por 20 minutos; o eletrodo de trabalho foi exposto à chama, resfriado sob fluxo de argônio e ciclado várias vezes no eletrólito entre 0,05 V e 1,5 V até um voltamograma típico para policristalino platina foi obtida. Antes de cada experimento, foram realizadas voltametrias cíclicas a uma velocidade de $1,0 \text{ V s}^{-1}$ entre 0,05 a 1,5 V por cerca de 15 minutos, e logo em seguida por 15 minutos a uma velocidade de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ para garantir uma estrutura superficial reprodutível. Todas as correntes foram normalizadas em relação à área eletroquímica estimada a partir da região do hidrogênio.

As medidas eletroquímicas foram realizadas com um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT128N, as pesagens foram feitas em uma balança analítica da marca Sartorius BP 210S com precisão de $\pm 0,1$ mg. O sistema foi mantido em atmosfera inerte durante todos os experimentos.

Para a obtenção dos espectros de infravermelho, foi realizado o procedimento a seguir. Um disco de platina policristalina foi polido utilizando pó de alumina de diferentes granulações, em ordem decrescente, até $0,05\mu\text{m}$. Foi utilizada uma célula especial de três eletrodos, sendo o contra-eletródo uma malha de platina e o eletródo de referência um eletródo de Hg/HgO/OH^- . Antes de cada experimento, o pré-tratamento foi o mesmo descrito para os experimentos eletroquímicos em célula convencional, sempre com o eletródo de disco submerso no eletrólito mas sem estar pressionado contra a janela de CaF_2 , localizada na base da célula. Os espectros foram analisados na faixa de 4000 a 1000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

Após o pré-tratamento, o eletródo foi pressionado contra a janela de CaF_2 , resultando em uma camada fina de solução de $1 - 10\mu\text{m}$ para minimizar a perda de energia do feixe na solução. O potencial foi controlado por um potenciostato AUTOLAB PGSTAT128N acoplado ao espectrômetro Brucker Vertex 7v. Para obter os espectros de infravermelho, o eletródo foi polarizado em $0,05\text{ V vs. RHE}$ por 40 segundos para obter o espectro de referência e, logo após, o eletródo foi polarizado por 24 segundos em potenciais crescentes a partir de $E_i = 0,05\text{ V}$ em intervalos $dE = 0,05\text{ V}$, até atingir o último potencial de $1,30\text{ V vs. RHE}$.

2.4 Resultados e Discussão

A Figura 8 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletródo de platina policristalina a 50 mVs^{-1} em meio ácido e alcalino na presença de diferentes íons, todos em uma concentração de $0,1\text{ mol L}^{-1}$. A partir destes voltamogramas base, foi possível verificar a acuidade da limpeza, uma vez que os perfis obtidos estão de acordo com resultados encontrados na literatura [62–64]; ademais, as diferenças relacionadas aos íons presentes em cada eletrólito são discutidas a seguir.

As curvas potenciodinâmicas da platina nos diversos eletrólitos possuem perfis semelhantes, mas podem ser observadas diferenças na região de adsorção/dessorção de hidrogênio, principalmente em meio ácido, e na região de formação/redução de óxidos, em meio ácido e alcalino. Uma grande diferença está na região de dupla camada. Em meio ácido, a região de dupla camada elétrica é bem definida e o eletrodo se comporta como um capacitor de placas paralelas entre os potenciais de 0,4 e 0,7 V na varredura positiva. Já em meio alcalino, esta região é aparentemente comprimida graças à formação de espécies oxigenadas adsorvidas no eletrodo, antecipada em relação aos potenciais em meio ácido.

Figura 8 – Voltamograma cíclico de platina policristalina em meio alcalino (esquerda) e meio ácido (direita) na presença de diferentes íons a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e $T = 25^\circ\text{C}$. [Eletrólito] = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

As diferenças observadas na voltametria cíclica em meio ácido na presença de diferentes ânions já foram previamente estudadas e ocorrem uma vez que o íon sulfato adsorve especificamente nos sítios de platina, ao contrário dos íons perclorato, que não adsorvem especificamente na superfície do catalisador [65–69].

A influência dos cátions em meio alcalino ainda está em desenvolvimento [57,58,70] e, de forma qualitativa, há diferenças na região de óxidos nos voltamogramas dos diferentes cátions. O

voltamograma obtido em LiOH possui dois picos na varredura anódica, um em 0,68 V e o outro em 0,85 V aproximadamente, referente à adsorção de hidróxido na superfície do catalisador e um pico em aproximadamente 0,95 V referente à formação de óxido irreversível. Os perfis voltamétricos na presença de Na^+ e K^+ possuem diferenças mínimas entre si, e há apenas um pico referente à OH_{ads} , em 0,8 V, ou seja, a adsorção de espécies OH inicia-se em potenciais mais baixos no caso do lítio. Na varredura catódica, o pico de redução, em aproximadamente 0,75 V, possui uma menor intensidade na presença de íons lítio e, além disso, o potencial do pico é deslocado para um valor mais baixo.

As diferenças encontradas podem ser claramente explicadas com o cálculo da carga total de óxido a partir dos dados voltamétricos. Para isso, foi feita a integração da área da região de oxidação (Q_{ox}) e redução (Q_{red}) da platina a partir do gráfico de j vs. E utilizando a função de integração do software OriginPro 2015, de acordo com a Figura 9.

Figura 9 – Ilustração das regiões integradas para o cálculo da carga de óxido na oxidação (Q_{ox}) e redução (Q_{red}). As regiões utilizadas para o cálculo estão destacadas em vermelho.

Fonte: Sallum, Loriz Francisco.

A Tabela 1 mostra os valores da carga de óxido na oxidação e na redução da superfície de platina em meio ácido e alcalino, na presença dos diferentes íons todos a uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e o valor da razão $\frac{Q_{\text{red}}}{Q_{\text{ox}}}$.

Tabela 1 – Carga de óxidos calculada para a região de oxidação e redução da superfície de platina nos diferentes eletrólitos utilizados em uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e a razão entre os dois valores.

Eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	Carga de óxido na oxidação (mC)	Carga de óxido na redução (mC)	$\frac{Q_{red}}{Q_{ox}}$ (%)
HClO ₄	$0,481 \pm 0,011$	$0,497 \pm 0,002$	103 ± 2
H ₂ SO ₄	$0,463 \pm 0,010$	$0,484 \pm 0,002$	105 ± 2
KOH	$0,448 \pm 0,010$	$0,455 \pm 0,003$	102 ± 2
NaOH	$0,435 \pm 0,010$	$0,444 \pm 0,003$	102 ± 2
LiOH	$0,422 \pm 0,010$	$0,434 \pm 0,003$	103 ± 2

Pelos valores apresentados na Tabela 1, para meio ácido e alcalino, os valores obtidos para a razão entre a carga de redução e a carga de oxidação indicam que os óxidos são totalmente removidos na presença dos diferentes ânions e cátions, ou seja, indicam que para o meio ácido e alcalino, a superfície é recuperada completamente após os processos de oxido/redução em termos de área eletroquímica. Em comparação ao meio ácido, o meio alcalino exibe uma menor formação de óxidos visto que as cargas de oxidação são inferiores para esse meio quando considerado a mesma área geométrica, já que o mesmo eletrodo foi usado em todos os experimentos.

Em meio ácido, a carga de óxido, tanto na oxidação quanto na redução, diminui ao mudar o ânion perclorato para sulfato. Isto ocorre pois o ânion perclorato não adsorve especificamente na superfície de platina, deixando um maior número de sítios livres para serem oxidados e, posteriormente, uma maior quantidade de óxidos superficiais a serem reduzidos.

Em meio alcalino, a carga de óxidos acumulada na oxidação da superfície diminui com a diminuição do tamanho do cátion. Considerando as cargas de óxidos calculadas na varredura anódica e catódica, observa-se que os valores seguem a sequência $K^+ > Na^+ > Li^+$. A carga de óxidos na varredura anódica é menor para o Li^+ , indicando que, na presença de LiOH, há um maior bloqueio superficial. Lopes et al. [61] chegaram conclusões semelhantes, i.e., que este comportamento podem ser correlacionados com as interações não-covalentes dos clusters $OH_{ad}-M^+(H_2O)_x$ com a superfície de platina.

Este fenômeno também é observado quando se aumenta a concentração dos cátions em solução, como pode ser visto na Figura 10. Ao aumentar a concentração dos eletrólitos, as diferenças entre os perfis voltamétricos são mais evidentes. O perfil voltamétrico na presença de lítio ainda destoa dos voltamogramas obtidos para os outros cátions, principalmente na região de óxidos. A região de adsorção e dessorção de hidrogênio apresenta um deslocamento dos picos para valores mais baixos no caso do Li^+ . Com as Figura 10(b-c), pode ser feita uma melhor comparação dos perfis voltamétricos na presença de K^+ e Li^+ . A região de dupla camada se torna mais larga em uma maior concentração de íons Li^+ , enquanto que para o potássio, a variação da concentração praticamente não afeta esta região.

Figura 10 – (a) Voltamogramas cíclicos de platina policristalina em meio alcalino na presença de diferentes cátions a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e $T = 25^\circ\text{C}$. [Eletrólito] = $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, (b) comparação entre as varreduras lineares em LiOH e (c) KOH e diferentes concentrações [Eletrólito] = $0,1$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Ainda na região da dupla camada, é possível verificar que há o aparecimento de um pico em aproximadamente $0,63$ e $0,68 \text{ V}$ nos voltamogramas obtidos em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH e LiOH,

respectivamente, sendo mais notório no caso do lítio. Ainda, pela Figura 10(a), observa-se que os picos em 0,84 V, referente a adsorção de OH, apresenta baixa intensidade na presença de lítio e, tanto ele quanto o pico em 0,97 V estão deslocados para maiores valores de potencial quando comparado com os voltamogramas da platina obtidos em hidróxido de sódio e hidróxido de potássio.

Esses resultados estão de acordo com o apresentado por Lopes et al. [61], que também observou que na presença de Li^+ a formação de OH_{ads} inicia em potenciais mais baixos e a formação de óxido irreversível em valores de potencial maiores em comparação ao voltamograma obtido em K^+ ou Na^+ . Estes efeitos podem ser correlacionados com a força de ligação OH_{ad} com a superfície, que surge da estabilização pelo cluster $\text{OH}_{\text{ad}}-\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_x$ (interações não-covalentes).

Para que as diferenças sejam mais concretas, a carga total de óxido também foi calculada para esta nova concentração de cátions. A Tabela 2 mostra os valores da carga de óxido na oxidação (Q_{ox}) e redução (Q_{red}) da superfície de platina em meio alcalino, na presença dos diferentes cátions a uma concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e o valor da razão $\frac{Q_{\text{red}}}{Q_{\text{ox}}}$.

Tabela 2 – Carga de óxidos calculada para a região de oxidação (Q_{ox}) e redução (Q_{red}) da superfície de platina nos diferentes eletrólitos utilizados em uma concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e a razão entre os dois valores.

Eletrólito $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	Carga de óxido na oxidação (mC)	Carga de óxido na redução (mC)	$\frac{Q_{\text{red}}}{Q_{\text{ox}}} (\%)$
KOH	$0,457 \pm 0,015$	$0,439 \pm 0,003$	96 ± 2
NaOH	$0,453 \pm 0,015$	$0,437 \pm 0,004$	97 ± 2
LiOH	$0,451 \pm 0,014$	$0,434 \pm 0,004$	96 ± 2

De acordo com os valores apresentados na Tabela 2 é possível observar que as cargas de óxidos formadas nas varreduras anódica e catódica diminuem com a diminuição do tamanho cátion, i.e., diminui do potássio para o lítio, assim como na concentração de eletrólito mais baixa. No entanto, a uma concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, os valores são muito mais próximos.

Comparando os valores da Tabela 1 e Tabela 2, observa-se que a quantidade de óxido formada em eletrólito a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ é maior que a calculada em eletrólito $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e a carga

de óxido removida é maior para eletrólito a uma concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O primeiro fato ocorre pois, em meio alcalino, uma alta concentração de eletrólito resulta em uma alta concentração de hidróxido, o que auxilia na formação de óxidos superficiais. Já a explicação para o segundo fato baseia-se na interação entre o cátion metálico com o hidróxido adsorvido formando cluster $\text{OH}_{\text{ads}}\text{-M}^+\text{-(H}_2\text{O)}_x$. Este cluster, de acordo com Markovic et. al. [57] é um aglomerado resultante da interação não covalente entre espécies oxigenadas adsorvidas e o cátion hidratado. A concentração deste cluster na interface aumenta com a ordem da energia de hidratação dos cátions e um bloqueio da superfície na mesma ordem pode ser observado [57,61]. A energia de hidratação aumenta na ordem $\text{K}^+ < \text{Na}^+ \ll \text{Li}^+$, ou seja, os clusters formados por Li^+ bloqueiam mais a superfície que aqueles formados por Na^+ ou K^+ , dificultando a remoção dos óxidos superficiais.

A influência dos íons pode ser observada durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas. A Figura 11 apresenta as varreduras lineares a 50 mV s^{-1} em cada um dos eletrólitos em uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ após a adição de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol.

De forma geral, em valores menores de potenciais, i.e. entre $0,05$ a $0,30 \text{ V}$, a densidade de corrente é quase nula devido ao bloqueio da superfície do eletrodo por espécies adsorvidas originadas da dissociação do etanol. Em meio alcalino, na varredura positiva, observa-se que o início da oxidação do etanol ocorre em aproximadamente $0,3 \text{ V}$ e o valor máximo de corrente está entre $0,7$ e $0,9 \text{ V}$, dependendo do cátion presente em solução.

Figura 11 – Voltamograma cíclico da eletro-oxidação de etanol em meio alcalino (esquerda) e meio ácido (direita) na presença de diferentes íons em platina policristalina a 50 mVs^{-1} e $T = 25^\circ\text{C}$. [Eletrólito] = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Em meio ácido, observa-se que o início da oxidação do etanol ocorre em aproximadamente 0,4 V e o primeiro pico de oxidação, referente à adsorção de OH e à oxidação de etanol [34,71–73], se dá em 0,9 V, ou seja, em um potencial maior do que em meio alcalino. Enquanto a oxidação do etanol em meio alcalino é completamente bloqueada para potenciais maiores que 0,9V devido aos óxidos adsorvidos na superfície do eletrodo, um segundo pico de oxidação entre 1,2 e 1,3 V pode ser observada em meio ácido, referente à formação de acetaldeído ou de intermediários derivados do mesmo [25]. Já em meio alcalino, é possível ocorrer uma reação de polimerização do acetaldeído [74,75].

Além disto, nos voltamogramas obtidos em meio ácido, o primeiro pico de oxidação atinge valores de densidade de correntes de $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ para ácido sulfúrico e de $3,9 \text{ mA cm}^{-2}$ para ácido perclórico. Essa diferença pode ser interpretada como uma adsorção competitiva entre os íons sulfato e etanol pelos mesmos sítios de platina e, a presença desses íons diminui a quantidade de sítios livres para a oxidação de etanol, diminuindo o valor da densidade de corrente [76–79]. Em meio alcalino, há uma variação maior no valor da atividade catalítica para os

diferentes cátions: $5,2 \text{ mA cm}^{-2}$ na presença de Li^+ , $14,8 \text{ mA cm}^{-2}$ na presença de Na^+ e $16,5 \text{ mA cm}^{-2}$ na presença de K^+ .

Na varredura negativa, i.e., variando o potencial a partir de $1,5 \text{ V}$ em direção a valores menores, a superfície está originalmente recoberta por óxidos e uma corrente mínima referente à reação de oxidação de etanol é observada até os potenciais em que ocorre a redução dos óxidos presentes na superfície catalítica, processo que se inicia aproximadamente em $0,9 \text{ V}$ em meio ácido e $0,8 \text{ V}$ em meio alcalino. Com a redução dos óxidos presentes na superfície, e assim, aumento de sítios livres, a densidade de corrente aumenta até o pico em aproximadamente $0,7 \text{ V}$ em baixo pH e $0,65 \text{ V}$ em pH alto.

Comparando os voltamogramas obtidos para cada um dos cátions, verifica-se que na presença de potássio há uma maior atividade catalítica enquanto que, na presença de lítio, o valor da corrente de pico da varredura positiva decresce cerca de três vezes em comparação com a obtida na presença de potássio. Como argumentado acima, isto ocorre, pois a concentração de clusters $\text{OH}_{\text{ads}}-\text{M}^+-(\text{H}_2\text{O})_x$ é maior para o cátion Li^+ devido sua maior energia de hidratação. Com isto, o bloqueio da superfície devido esta espécie é maior, dificultando a adsorção de etanol e intermediários ativos, portanto, diminuindo a atividade catalítica como já evidenciado no caso do metanol [57], etileno glicol [59] e formato [80]. A influência dos cátions também pode ser observada na varredura catódica. Neste caso, o pico de redução, em aproximadamente $0,65 \text{ V}$ (ver Figura 11), diminui com a diminuição do raio do cátion e é possível verificar a inibição do processo de redução na presença de hidróxido de lítio.

A concentração dos cátions possui um impacto na atividade catalítica durante a oxidação de etanol. Na Figura 12, estão os voltamogramas cíclicos da ROE na presença dos três cátions a uma concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Nota-se que a atividade catalítica da ROE é inversamente proporcional à concentração do cátion. Com o aumento da concentração do cátion de $0,1$ para $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a atividade decresce 5,7 vezes em KOH, 6,2 vezes para o NaOH e 4,5 vezes para o LiOH.

Figura 12 – Voltamograma cíclico da eletro-oxidação de etanol em meio alcalino na presença de diferentes íons em platina policristalina a 50 mVs^{-1} e $T = 25^\circ\text{C}$. [Eletrólito] = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (linha tracejada) e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (linha sólida). $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Podem ser observadas diferenças nos espectros de FTIR obtidos em meio alcalino na presença dos diferentes cátions a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo os espectros das Figura 13, Figura 14 e Figura 15 obtidos na presença de hidróxido de potássio, hidróxido de sódio e hidróxido de lítio, respectivamente. Na Tabela 3 estão apresentados os modos de vibração de cada banda presente nos espectros de FTIR obtidos.

Tabela 3 – Atribuição das frequências de FTIR nos espectros para oxidação de etanol.

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Modos de vibração
2772	CH	Deformação axial C-H do acetaldeído
2342	CO_2	Estiramento assimétrico O-C-O
1906	CO	Estiramento assimétrico C=O
1691	CHO ou COOH	Estiramento C=O do acetaldeído
1655	H_2O	Torção do H-O-H
1547	COO^-	Estiramento assimétrico O-C-O
1416	COO^-	Estiramento simétrico O-C-O
1350	CH_3	Torção do CH_3 do acetaldeído
1105 e 1064	CO	Estiramento C-O

Figura 13 – Espectro de infravermelho em diferentes potenciais . $T = 25^{\circ}\text{C}$. $[\text{KOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 14 – Espectro de infravermelho em diferentes potenciais . $T = 25^{\circ}\text{C}$. $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 15 – Espectro de infravermelho em diferentes potenciais . $T = 25^{\circ}\text{C}$. $[\text{LiOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

A banda em 2341 cm^{-1} possui intensidade fraca e se refere ao estiramento assimétrico O–C–O do dióxido de carbono, que é o produto de oxidação do CO_{ad} [25] e aparece em altos potenciais ($> 0,9 \text{ V}$) apenas nos espectros obtidos em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH.

Não foram observadas bandas características de CO adsorvido (em $2050\text{--}2075 \text{ cm}^{-1}$ para CO linearmente adsorvido e em $1800\text{--}1840 \text{ cm}^{-1}$ para CO adsorvido em ponte), o que pode indicar que a quantidade produzida estava abaixo do limite de detecção, já que no espectro obtido em KOH foi possível observar banda de CO_2 , ou há a possibilidade de que não ocorreu a quebra da ligação C–C na presença de Na^+ e Li^+ , mesmo em uma pequena extensão.

As bandas em 1547 e 1416 cm^{-1} possuem intensidade forte e são referentes ao modo de estiramento assimétrico e simétrico do grupo COO^- do íon acetato, respectivamente, e aparecem a partir de $0,5 \text{ V}$ até $1,0 \text{ V}$ e, em potenciais mais altos, a intensidade das bandas diminuem. Esta banda está presente em todos os espectros de infravermelho.

A banda em aproximadamente 1350 cm^{-1} possui intensidade fraca e é atribuída à deformações simétricas C–H do grupo metil e também aparece nos espectros para todos os eletrólitos estudados.

No espectro obtido em KOH, a banda em 1280 cm^{-1} possui intensidade fraca e aparece em 1,10 V. Esta banda é referente a deformação do grupo COOH, indicando que o acetaldeído é oxidado a acetato.

Na presença de diferentes cátions, a intensidade das bandas se modificam e seguem a sequência $\text{KOH} > \text{NaOH} > \text{LiOH}$. Estes resultados validam as suposições feitas anteriormente, em que a energia de hidratação do cátion influencia o bloqueio superficial, resultando em uma mudança na atividade catalítica da ROE, ou seja, na quantidade de produtos formados pela oxidação de etanol. Em relação a natureza dos produtos, a alteração dos cátions resultaram os mesmos produtos, exceto em $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de KOH que, além da formação de acetato, também houve formação de CO_2 , já que neste meio o impedimento da superfície é menor, podendo assim haver uma maior facilidade na ruptura da ligação C-C.

2.5 Conclusão

Pelos resultados obtidos neste capítulo, pode-se afirmar que, em baixas concentrações de eletrólito, a superfície é recuperada completamente após os processos de oxido/redução em termos de área eletroquímica. O meio alcalino exibe uma menor formação de óxidos visto que os valores das cargas de oxidação são inferiores aos valores obtidos em meio ácido.

Em meio ácido, a carga de óxido, tanto na oxidação quanto na redução, diminui ao mudar o ânion perclorato para sulfato pois o íon sulfato adsorve especificamente, diminuindo o número de sítios livres para serem oxidados e, posteriormente, uma menor quantidade de óxidos superficiais a serem reduzidos. Já em meio alcalino, a carga de óxidos acumulada na oxidação da superfície diminui com a diminuição do tamanho do cátion e os valores seguem a sequência $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. A carga de óxidos é menor para o Li^+ , indicando que, na presença de LiOH, há um maior bloqueio superficial.

Enquanto a oxidação do etanol em meio alcalino é completamente bloqueada para potenciais maiores que 0,9V devido aos óxidos adsorvidos na superfície do eletrodo, um segundo pico de oxidação entre 1,2 e 1,3 V pode ser observada em meio ácido, referente à oxidação de

acetaldeído ou de intermediários derivados do mesmo. Observou-se uma diminuição da atividade catalítica ao trocar o ânion ClO_4^- por SO_4^{2-} , devido a adsorção específica deste último.

A oxidação do etanol em meio alcalino é completamente bloqueada para potenciais maiores que 0,9V devido aos óxidos adsorvidos na superfície do eletrodo e a atividade catalítica diminui com a diminuição do raio do cátion. Na presença de potássio há uma maior atividade catalítica enquanto que, na presença de lítio, o valor da corrente de pico da varredura positiva decresce cerca de três vezes. Isto ocorre, pois a concentração de clusters $OH_{ads}-M^+-(H_2O)_x$ é maior para o cátion Li^+ devido sua maior energia de hidratação, o que aumenta o bloqueio da superfície, diminuindo a atividade catalítica.

Além disso, a atividade catalítica da ROE é inversamente proporcional à concentração do cátion. Com o aumento da concentração do cátion de 0,1 para 1,0 mol L⁻¹, a atividade decresce cerca de 5,7 vezes em KOH, 6,2 vezes para o NaOH e 4,5 vezes para o LiOH.

Pelos espectros de FTIR foi possível verificar apenas a formação de acetato (1547 e 1416 cm⁻¹). Não foram observadas bandas características de CO adsorvido (em 2050–2075 cm⁻¹ e em 1800–1840 cm⁻¹). A banda em 2341cm⁻¹ atribuída ao estiramento assimétrico O–C–O do dióxido de carbono aparece apenas nos espectros obtidos em 0,1 mol L⁻¹ de KOH. Além disso, observou-se que a natureza do cátion não altera o mecanismo de reação de oxidação de etanol.

CAPÍTULO 3

QUANTIFICAÇÃO DA FREQUÊNCIA DE *TURNOVER* PARA ELETRO- OXIDAÇÃO DE ETANOL EM PT POLICRISTALINO EM MEIO ÁCIDO E ALCALINO

Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados em: SALLUM, L. F.; GONZALEZ, E. R., MOTA-LIMA, A. Quantifying the turnover frequency for ethanol electro-oxidation on polycrystalline Pt in acid and alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v. 90, p. 26-29, 2018.

3.1 Introdução

A natureza do eletrólito de suporte desempenha um papel importante na atividade e seletividade das reações catalíticas [57,58,81–84] devido às várias interações entre as espécies encontradas na dupla camada e nos sítios ativos. Diversos trabalhos encontrados na literatura descrevem os efeitos de íons na reação de oxidação do etanol (ROE) [25,39,77,85–87] em eletrocatalise. Em particular, ânions adsorvidos em meio ácido e interações não covalentes entre cátions hidratados e espécies de hidroxila adsorvidas em meio alcalino, podem influenciar as rotas reacionais.

Em geral, há vantagens quando o ROE ocorre em meio alcalino em vez de ocorrer em meio ácido, o que inclui [25,33]: primeiro, as correntes são significativamente maiores em um potencial interfacial fixo; e segundo, há um deslocamento para baixo dos potenciais de início da corrente Faradaica. Com base nessas observações, o ROE em meio alcalino foi selecionado como uma reação promissora para uso em células a combustível. No entanto, outros fatores, como a frequência de turnover (TOF), também são consideravelmente afetados pelo meio.

O TOF quantifica o número de monocamadas do reagente que são consumidas por unidade de tempo, isto é, o TOF é o número de ciclos catalíticos que ocorrem no sítio ativo por unidade de tempo [88–90]. Esta propriedade é convencionalmente utilizada para medir a atividade catalítica no campo da catálise e raramente é aplicada em eletrocatalise, já que utiliza o valor da corrente interfacial. Além disso, se dados de experimentos eletrocatalíticos forem usados para calcular o TOF, uma comparação direta com os valores encontrados na catálise seria possível.

3.1.1 Cálculo da Frequência de *Turnover*

A frequência de *turnover* (TOF) é estimada a partir dos experimentos de cronoamperometria que basicamente fornecem valores para a carga (Q_x) e tempo de vida de decaimento (t_x). A carga Q_x é obtida integrando a corrente nos experimentos de

cronoamperometria no intervalo entre t_1 (ajuste $t_1 = 0$) e t_x . Este procedimento representa um método de coulometria que pode ser tratado com a ajuda de qualquer software de análise de dados. O TOF é calculado como uma função do tempo de decaimento t_x como mostrado na equação (1):

$$TOF(x) = \frac{Q_x}{t_x} \cdot \frac{1}{nQ_e} \cdot \frac{1}{[s\acute{t}ios]} \quad (1)$$

Os símbolos na equação (1) são definidos como segue: n é o número de elétrons entregues por molécula de etanol, que depende do mecanismo, ou seja, $2e^-$ se o produto final principal for o acetaldeído, $4e^-$ se for ácido acético e $12e^-$ se for monóxido de carbono; Q_e , a carga de um único elétron, isto é, $1,602 \cdot 10^{-19}$ C; $[s\acute{t}ios]$, a concentração de sítios eletroquímicos por área geométrica; e x é o fator de decaimento.

O valor de TOF depende do fator de decaimento x , que é a razão entre o valor da corrente em um determinado tempo da cronoamperometria e o valor da corrente inicial e é dado por:

$$x = \frac{j(t_x)}{j(t_1)} \quad (2)$$

Nos cristais cúbicos de face centrada (CFC) a concentração de sítios ativos no plano para orientação 111 é dada por [91]:

$$[s\acute{t}ios] = \frac{2}{4R^2\sqrt{3}} \quad (3)$$

onde R é o raio atômico. Como o catalisador é platina ($R = 13,867 \cdot 10^{-9}$ cm), a concentração planar de sítios ativos é $[s\acute{t}ios] = 15,008 \cdot 10^{14}$ sítios $\cdot$ cm⁻².

O conceito de sítios ativos foi introduzido pela primeira vez em 1935 por Hugh Scott Taylor para catálise heterogênea em seu trabalho intitulado '*A teoria da superfície catalítica*'[92-94]. Nele, Taylor define sítios ativos como sendo sítios atômicos presentes na superfície do catalisador que possuem baixa coordenação e que são amplamente responsáveis pela ocorrência das reações catalíticas.

O valor da concentração de sítios na superfície de Pt de acordo com a equação (3) é superestimada para um material policristalino e as variações devem ser introduzidas quando se considera catalisadores à base de liga e nanopartículas a base de Pt. Na equação (1), o termo $\frac{Q_x}{t_x}$ corresponde a uma corrente média ao longo do tempo. Este termo é substituído pela primeira corrente registrada $j(t_1)$ durante experimentos de cronoamperometria em que o fator de decaimento $x = 1$ é considerado.

A estimativa de TOF é baseada na medida do número total de elétrons transferidos através da interface sólido-líquido cujo processo não informa o produto final, portanto, a escolha do valor n ($n = 2, 4$ ou 12) é baseada no conhecimento prévio da distribuição de produtos durante a reação. O método apresentado neste capítulo funciona corretamente apenas se o mecanismo for 100% seletivo em relação a um produto principal.

A Tabela 4 abaixo mostra a variação nos valores de TOF em função da eficiência faradaica (equivalente de seletividade em catálise) para formação de ácido acético ($n = 4$) e para formação de acetaldeído ($n = 2$) para diferentes considerações feitas em relação a distribuição dos produtos e suas contribuições para a corrente total da ROE. Para este cálculo, foram utilizados os resultados de Wang et al. [95].

Segundo Wang et al. [95], o rendimento de CO_2 corresponde a 1,5% da corrente total. Negligenciando o rendimento de CO_2 , o valor do TOF intrínseco reduz de 2,038 para 2,007. Já se a seletividade do ROE estiver entre dois produtos principais, como acetaldeído e ácido acético, uma mudança deve ser feita neste procedimento.

Tabela 4 – Valores de TOF considerando a contribuição de diferentes produtos formados, calculados a partir de dados experimentais de Wang et al. [95].

TOF(x=1)	n = 4	n = 2	Considerações
2,038	100%	0	valor determinado pelo método apresentado, considerando formação de um único produto
2,007	98.5%	0	desconto de 1,5 % no valor da corrente relativo à formação de CO ₂
2,091	60%	38.5%	considerando as contribuições de ácido acético e acetaldeído

Se esse fato é considerado nos resultados obtidos por Wang et al. [95], a produção de ácido acético contribuirá com 60% em vez de 98,5% em relação ao valor da corrente total; como resultado, o valor TOF aumentará de 2,007 para 2,791. Este resultado foi obtido para platina a 0,61 V usando H₂SO₄ e etanol 0,1 mol L⁻¹ como descrito no trabalho de Wang et al. [95]. Por outro lado, segundo Santasalo et al. [40], a contribuição de acetato/ácido acético é quase 100% da corrente total, sendo esses resultados válidos para a platina, aplicando um potencial entre 0,6 e 0,8 V em eletrólito de KOH e usando 0,1 mol L⁻¹ de etanol. Como foi considerada uma eficiência faradaica de 98,5% para o ácido acético e de 1,5% para o CO₂, foi aplicado um fator de 0,985 para os valores de TOF obtidos pela equação (1), pois, assim, desconta-se da corrente relacionada ao rendimento de CO₂ [95].

3.2 Objetivos

Neste capítulo, será apresentado um procedimento para estimar o TOF para o ROE usando métodos eletroanalíticos (varredura linear do potencial interfacial e corrente juntamente com cronoamperometria e cronocoulometria). Usando esses dados, foi possível estimar o TOF máximo para ROE em meio ácido e alcalino, na presença de diferentes íons em solução e discutir a atividade em uma base mais fundamental.

3.3 Parte Experimental

Toda a vidraria foi limpa com uma solução de ácido nítrico e ácido sulfúrico na proporção 1: 1 seguida de fervura repetida com água ultrapura. Todas as soluções foram preparadas com $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (PanReac, absoluto) e água ultrapura (Millipore). Os eletrólitos suportes empregados foram H_2SO_4 (Merck, 95-97%), HClO_4 (Merck, 70-72%), KOH (Sigma-Aldrich, 99,99%), NaOH (Sigma-Aldrich, 99,99%), LiOH monohidratado (J.T. Baker, 99,995%). Uma placa de platina policristalina foi usada como eletrodo de trabalho (WE), uma placa de platina de alta área superficial foi usada como contra-eletrodo, e o eletrodo de hidrogênio (RHE) foi utilizado como eletrodo de referência. Antes de cada experimento, os eletrólitos foram purgados com argônio por 20 minutos; o eletrodo de trabalho foi exposto a chama, resfriado sob fluxo de argônio e ciclado várias vezes no eletrólito suporte entre 0,05 V e 1,5 V até obtenção de um voltamograma típico para platina policristalina. Todas as correntes foram normalizadas em relação à área eletroquímica estimada a partir da região do hidrogênio.

As medidas eletroquímicas foram realizadas com um AUTOLAB Potenciostato/Galvanostato PGSTAT128N. O pré-tratamento para a varredura galvanodinâmica incluiu: (a) ciclagem do WE 10 vezes entre 0,05 e 1,5 V a 100 mVs^{-1} ; (b) aplicação $-1 \mu\text{A}$ por 5 segundos; e finalmente (c) executando a varredura galvanodinâmica a uma velocidade de $1 \mu\text{As}^{-1}$. O pré-tratamento para cronoamperometria incluiu: (a) ciclagem WE 10 vezes entre 0,05 e 1,5 V a 50 mVs^{-1} ; (b) aplicação de 0,25 V por 3 minutos; e finalmente (c) salto para o potencial fixo para execução da cronoamperometria, como ilustrado na Figura 16.

Figura 16 – Procedimento experimental executado para as cronoamperometrias.

3.4 Resultados e Discussão

As Figura 17(a–b) apresentam as varreduras lineares de potencial a 2 mV s^{-1} e as Figura 17(c–d) apresentam as varreduras de corrente a $1 \mu\text{A s}^{-1}$ em platina policristalina em meio ácido e meio alcalino contendo diferentes ânions ou cátions após a adição de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol. Tradicionalmente, a ROE é investigada sob controle de potencial e, para complementar esses dados, foi realizada a investigação da ROE sob o controle de corrente como uma estratégia para selecionar as melhores condições para executar a análise de cronoamperometria e, assim, calcular a TOF.

Figura 17 – Voltamogramas cíclicos a 2 mV s^{-1} durante ROE em (a) meio ácido contendo ânions ClO_4^- e SO_4^{2-} e (b) meio alcalino contendo cátions K^+ , Na^+ e Li^+ . Lado direito: varredura galvanodinâmica a $1 \mu\text{A s}^{-1}$ em meio (c) ácido e (d) alcalino. [Eletrólito] = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e [Etanol] = $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Uma gama de diferentes características observadas em meios alcalinos comparados com ácidos já foram observadas para ROE sob controle potencial [25,33]: maior valor de corrente sob potencial fixo juntamente com o menor potencial de *onset* e de pico de oxidação, e finalmente, a ausência de um pico de oxidação de acetaldeído a 1,2 V (ver Figura 17a–b). Se a ROE for avaliado sob o controle de corrente, uma dessas características é mantida; comparando os valores de corrente relacionados a um potencial fixo, por exemplo em 0,5 V na Figura 17c–d, as

correntes são aproximadamente cinco vezes maior em meio alcalino (0.2 mA cm^{-2}) do que em meios ácidos (0.04 mA cm^{-2}).

As diferenças entre os perfis sob ambos os controles surgem da natureza do regime cinético e leva a diferentes valores de atividade catalítica máxima. As galvanodinâmicas registradas exibem oscilações autônomas sustentadas pelo ROE a partir do valor de corrente denotada como j_{birth} até a corrente máxima, denotada j_{death} . Para os gráficos da Figura 17c–d, a corrente j_{death} é ligeiramente maior no meio ácido. Por exemplo, o maior valor de corrente máxima é observada para o ácido perclórico em 1.67 mA cm^{-2} , sendo a maior corrente máxima para o meio alcalino de 1.28 mA cm^{-2} para hidróxido de potássio. No entanto, a situação oposta é observada para os resultados obtidos no controle de potencial, que exibem atividade máxima em altos valores de pH. Para os voltamogramas cíclicos mostrados na Figura 17a–b, a atividade máxima é observada nos meios alcalinos no pico da varredura positiva.

Os potenciais usados para obter os cronoamperogramas foram selecionados para ter atividade aproximadamente similar em todos os eletrólitos e, para isso, os seguintes critérios foram empregados: em primeiro lugar, foi considerada a corrente normalizada [96] para a região oscilatória correspondente a 80% distante do início da oscilação (rotulado j_{-80}) como descrito na equação (4) abaixo:

$$j_{-80} = j_{birth} + 0.8(j_{death} - j_{birth}) \quad (4)$$

A Figura 17c–d foi usada para obter o potencial máximo relacionado a j_{-80} . Por exemplo, em KOH o valor de j_{-80} é 1.18 mA cm^{-2} , que corresponde ao potencial máximo da oscilação de 0,69 V. Assim, para os outros eletrólitos, o potencial aplicado foi de: 0,68 V para NaOH, 0,66 V para LiOH, 0,84 V para H_2SO_4 e 0,86 V para HClO_4 .

As cronoamperometrias apresentadas na Figura 18 foram realizadas até a corrente atingir um valor mínimo dez vezes maior que a corrente registrada no eletrólito puro para o mesmo potencial. Portanto, o tempo final da cronoamperometria, definido como t_{poison} , é diferente para cada eletrólito e representa o tempo associado ao envenenamento completo da superfície. Nota-se que este tempo é cerca de três vezes maior no meio ácido, o que é inesperado já que a ROE em meio alcalino produz uma menor quantidade de CO adsorvido [75]. Também é possível observar

a partir dos resultados cronoamperométricos que o valor inicial da corrente, $j(t_1)$, é cerca de três vezes maior em meio alcalino do que em meio ácido.

Figura 18 – Cronoamperometrias da ROE realizadas em meio alcalino (KOH, NaOH e LiOH) e meio ácido (H_2SO_4 e HClO_4). [Eletrólito] = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e [Etanol] = $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Nota-se também, diferenças nos perfis cronoamperométricos comparando-os para cada cátion; do mesmo modo comparando os perfis entre os dois ânions. Estes resultados foram obtidos em uma situação quase-estacionária e ressaltam a conclusão anterior sobre o efeito dos cátions alcalinos na atividade catalítica. Como a polarização inicial ocorre em $0,25 \text{ V}$, o processo já é iniciado pelo envenenamento superficial por espécies carbonáceas e adsorção de ânions em meio ácido e, em meio alcalino, presença de clusters $\text{OHads-M}^+(\text{H}_2\text{O})_x$ na dupla camada.

Assim, é possível verificar a influência dos cátions de uma maneira mais acentuada. A carga de oxidação aumenta na sequência $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$, indicando que cátions que possuem forte interação com espécies oxigenadas inibem a ocorrência de reações na superfície de Pt

devido ao bloqueio de sítios ativos, ou seja, diminuição da área superficial do eletrodo. Essa tendência foi comprovada experimentalmente por Sitta [59], no qual foi observado que os perfis espectroscópicos coletados durante a cronoamperometria na presença dos diferentes cátions são semelhantes, com o aparecimento dos mesmos picos, ou seja, dos mesmos produtos reacionais, mas com intensidades distintas devido à inibição reacional que ocorre na superfície do eletrodo devido ao bloqueio dos sítios ativos pelos clusters $\text{OH}_{\text{ads}}\text{-M}^+(\text{H}_2\text{O})_x$.

Sabe-se que a velocidade da ROE é controlada por adsorção [72], então a equação de Cottrell é inadequada para analisar os perfis das cronoamperometrias. Em vez disso, os valores das correntes registradas são empregadas para calcular o TOF como mostrado na Figura 19. Como o decaimento o fator é movido para metade do valor atual inicial, o TOF estimado gradualmente diminui, o que é interpretado em termos de uma redução na área eletroquímica disponível para adsorção de etanol.

Figura 19 – Frequência de turnover estimada a partir dos resultados cronoamperométricos, considerando diferentes fatores de decaimento (x) como o valor multiplicado pelo valor da corrente inicial $j(t_1)$. $n = 4$, [Eletrólito] = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e [Etanol] = $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Durante a ROE, a cobertura das espécies que bloqueiam a superfície do catalisador para a adsorção do etanol aumenta, levando a uma redução dos sítios livres, e o valor da TOF é subestimada para um fator de decaimento inferior a um (ver Figura 19). Um argumento similar pode ser usado para explicar o valor da TOF subestimado ao comparar os efeitos de ânions e

cátions em meio ácido e alcalino, respectivamente. Para meio ácido, o valor da TOF é maior na presença de perclorato do que na presença de sulfato porque os ânions sulfato adsorvem especificamente e reduzem o número total de sítios livres. Em meio alcalino, o menor valor da TOF foi observado para os cátions Li^+ e Na^+ devido ao maior bloqueio superficial. Neste último caso, os cátions têm um efeito estabilizador local do OH_{ad} [57,58], formando clusters (cátion- OH_{ad}) que bloqueiam os sítios ativos de platina para a posterior adsorção de etanol. Quanto maior a energia de hidratação do cátion, o maior a cobertura do cluster cátion- OH_{ad} , explicando por que o valor da TOF diminui na sequência: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$.

Os valores da TOF, encontrados na literatura, para o estado estacionário da oxidação catalítica do etanol na interface sólido-líquido em nanopartículas de Pt, à temperatura ambiente, está entre 0,03 e 0,09 molécula sítio⁻¹ s⁻¹ para 0,26 mol L⁻¹ de etanol [97] e 0,027 molécula sítio⁻¹ s⁻¹ para 0,016 mol L⁻¹ de etanol [89,90] (tendo em conta o efeito da temperatura descrito pelo Equação de Arrhenius). Estes valores possuem uma magnitude menor do que os resultados obtidos para a TOF do estado estacionário, calculada a partir dos dados eletroquímicos apresentados neste capítulo, que fica entre 0,374 e 0,472 molécula sítio⁻¹ s⁻¹ (para um fator de decaimento abaixo de 0,05 para cada meio).

Ponderando todos os fatores, podemos listar duas possíveis razões para os maiores valores de TOF encontrados na eletrocatalise da ROE: (a) a adsorção de etanol pode resultar na remoção de venenos superficiais e b) a dessorção de acetaldeído é auxiliada pelo OH_{ads} produzindo ácido acético/acetato como o principal produto final em eletrocatalise, enquanto que, em catálise, a Pt é mais de 98% seletiva para acetaldeído solúvel [90], resultante da cinética de dessorção do acetaldeído.

Finalmente, os valores da TOF intrínsecas ($x = 1$) para ROE em diferentes meios são propostas. Estes valores são três vezes maiores em meios alcalinos do que em ácidos: 9,23 molécula sítio⁻¹ s⁻¹ para hidróxido de potássio e 3,10 molécula sítio⁻¹ s⁻¹ para ácido perclórico. Com esses valores em mente, as altas correntes observadas nos voltamogramas cíclicos em meio alcalino comparados com aqueles em meio ácido (Figura 17) pode ser amplamente atribuído a um valor de TOF maior.

3.5 Conclusão

O valor de TOF para a ROE foi quantificado utilizando uma metodologia baseada em métodos eletroanalíticos. Os valores de TOF intrínsecos são 9,23 e 3,10 moléculas sítio⁻¹ s⁻¹ em meio alcalino e ácido, respectivamente, ou seja, em meio alcalino o valor de TOF é aproximadamente três vezes maior que em meio ácido. Isto explica, em grande parte, a diferença de quase quatro vezes na corrente observada a partir dos voltamogramas cíclicos e a diferença de três vezes nos resultados cronoamperométricos, comparando os resultados em meio alcalino com os obtidos em meio ácido. Além disso, o primeiro valor de corrente registrado no tempo $t = 0$ na cronoamperometria está relacionado ao valor de TOF intrínseco.

A presença de cátions Li^+ e Na^+ e do ânion SO_4^{2-} no eletrólito de suporte levam a um redução na TOF à medida que esses íons assumem o papel de agente bloqueador, reduzindo a número de sítios eletroquímicos disponíveis para adsorção de etanol.

Em trabalhos futuros, pretende-se apresentar uma modificação neste método em que a eficiência faradaica é distribuída entre dois produtos principais, sendo eles acetaldeído e ácido acético.

CAPÍTULO 4

ELETRO-OXIDAÇÃO OSCILATÓRIA DE ETANOL EM MEIO ÁCIDO E ALCALINO

Neste capítulo será realizada uma avaliação indireta da energia de dissipação química usando curvas pseudo-estacionárias obtidas a partir da dinâmica oscilatória da ROE. Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados em: SALLUM, L. F.; MOTA-LIMA, A.; GONZALEZ, E. R. Galvano- and potentio-dynamic studies during ethanol electro-oxidation reaction in acid vs. alkaline media: Energy dissipation and blocking nature of potassium. **Electrochimica Acta**, v. 293, p. 247-259, 2018.

4.1 Conversão Eletroquímica de Energia

A conversão eletroquímica de energia está relacionada ao rendimento de energia elétrica que uma dada molécula pode produzir quando suas ligações internas são quebradas. Embora o rendimento energético seja o objetivo primário do processo de conversão eletroquímica, ele nunca é medido em uma célula eletroquímica convencional. Em vez disso, os cientistas estabelecem certos critérios para avaliar a capacidade de um eletrocatalisador para promover o rendimento energético.

Entre a comunidade científica, o critério amplamente utilizado para avaliar a conversão de energia química em energia elétrica é a comparação das atividades catalíticas (corrente interfacial) entre diferentes eletrocatalisadores em um valor de potencial interfacial específico, que está relacionado à sobretensão máxima, e que é utilizado na aplicação industrial. Por exemplo, a reação de redução de oxigênio (ORR) é geralmente estudada a 0,8 V, na qual há uma perda de aproximadamente 0,4 V de sobretensão catódica em uma célula a combustível O_2/H_2 [30], enquanto a reação de eletro-oxidação de etanol (ROE) é avaliado em 0,6 V, que está relacionado a uma perda de sobretensão anódica de 0,6 V em uma célula a combustível O_2 /Etanol [30].

Em particular, o uso de tal critério traz imprecisão para comparar a saída de energia (rendimentos de energia) para uma célula de combustível direta de etanol em eletrólito alcalino vs. ácido assim que outros fatores como frequência de *turnover* [98] e eficiência faradaica (ou seletividade faradaica) [40,95] são drasticamente afetados pelo pH do eletrólito. Neste trabalho, demonstramos que as técnicas galvanodinâmicas e potenciais dinâmicas aplicadas em uma célula eletroquímica convencional são ferramentas poderosas para acessar a dissipação química no estado estacionário do sistema e estabelecer seu uso como critério alternativo para prever a potência de uma célula a combustível, especialmente quando vários parâmetros de reação são variados simultaneamente.

Dentre as técnicas eletroquímicas padrão para estudos convencionais de eletrocatalise, a voltametria cíclica e a cronoamperometria são as técnicas mais empregadas para medir as atividades nas condições transitória e estacionária, respectivamente. Esses dois métodos usam um potenciostato como controle externo. Muito raramente, um galvanostato é usado em

eletrocatalise. Por outro lado, a curva de polarização [99] de uma célula a combustível em escala laboratorial é obtida mundialmente por um galvanostato e, raramente, por um potenciostato. Inicialmente, se o regime cinético do sistema é encontrado em um estado estacionário, as atividades medidas são independentes do controle externo, exceto se a cinética sofre bifurcação matemática. No entanto, uma célula de combustível comercial opera sob controle de potência [100], que é o rendimento de energia expelido pela célula de combustível. Neste contexto, a estimativa da energia dissipada em uma meia-célula fundamental pretende assimilar os resultados eletrocatalíticos obtidos para uma célula a combustível com os obtidos em uma meia célula.

Nesta seção de introdução, os avanços recentes no desenvolvimento do eletrocatalisador e no mecanismo ROE são resumidos, enfatizando a seletividade específica para um determinado produto, seja acetaldeído, ácido acético ou dióxido de carbono. Em meio ácido, o ROE completo libera 12 elétrons:

Enquanto na ROE incompleta, menos elétrons são liberados, formando como produtos solúveis finais o ácido acético ($4e^-$) ou o acetaldeído ($2e^-$) de acordo com as seguintes reações:

As reações que seguem são, respectivamente, a ROE completa e incompleta em meio alcalino [25,33,101,102]:

O número médio de elétrons transferidos por molécula de etanol foi estimado por Hitmi et al. [72] como $3,5 e^-$ para uma concentração de etanol de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ que corresponde a um valor médio ponderado entre os produtos finais da ROE: acetaldeído ($2 e^-$), ácido acético/acetato ($4 e^-$) e monóxido de carbono/carbonato ($12 e^-$). O ácido acético é o principal produto em meio ácido, enquanto o íon acetato é o principal produto em meio alcalino. A seletividade também é influenciada pelo pH do eletrólito. A seletividade para o acetato é de quase 100% [40,103] em

meio alcalino. De acordo com Wang et al. [95], em meio ácido, a seletividade para o ácido acético é reduzida para 60% enquanto que para o acetaldeído é quase 38,5%, e é apenas 1,5% para o dióxido de carbono, sendo que os autores utilizaram platina como eletrocatalisador, uma concentração de etanol de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e uma polarização de 0,61V. Fazendo uma comparação com catálise, usando nanopartículas de Pt como catalisador, a principal semelhança é a baixa seletividade para o dióxido de carbono, que se situa entre 1,15 e 1,63% [90].

A distribuição dos produtos finais da ROE em Pt em meio ácido e alcalino sofre mudanças relativas se o eletrocatalisador [104] ou mesmo a condição operacional [34] for variada. Metais nobres como os catalisadores à base de paládio [103,105–107] e ouro [45] seguem o mesmo mecanismo geral da ROE em Pt, mas exibem uma alta atividade faradaica e uma seletividade ainda menor para o CO_2 . Por outro lado, uma melhora na seletividade para a produção de CO_2 é promovida por ligas de platina [23,30,46,108,109], devido ao efeito eletrônico, e pelo depósito de nanopartículas de Pt sobre óxidos [105,110], devido ao seu efeito de oxifilicidade. Uma terceira maneira de melhorar a seletividade é a estrutura da superfície. Superfícies contendo altas densidades de degrau não favorecem a produção de ácido acético em platina [111], pois a adsorção de etanol nessas etapas favorece a cisão C-C [112].

Neste capítulo, foi feita uma avaliação indireta da energia de dissipação química usando curvas pseudo-estacionárias obtidas de varreduras potenciodinâmicas e galvanodinâmicas. Além disso, o perfil de varredura galvanodinâmica permite obter informações sobre a natureza e a cobertura relativa das espécies que atuam como agentes bloqueadores quando o ROE opera em células a combustível alcalinas e ácidas.

4.2 Objetivos

Neste capítulo, o objetivo é estudar a eletro-oxidação de etanol em meio alcalino sobre platina, com base na investigação da dinâmica oscilatória e combinar os perfis galvanodinâmicos e potenciodinâmicos dos estados estacionários do sistema, demonstrando uma metodologia para estimar a dissipação de energia química que permite a inferência da potência da célula à combustível em termos relativos. Além da dissipação de energia empírica, outras informações

cinéticas podem ser obtidas, como aspectos fundamentais relacionados à dinâmica da superfície sob alto fluxo de conversão de energia, como informações sobre a natureza e porcentagem de cobertura dos venenos e também a possibilidade de estimar os rendimentos de energia para células combustíveis comerciais, obtendo uma previsão da potência de saída das células a combustível e a dissipação química.

4.3 Parte Experimental

O aparato eletroquímico, o procedimento de limpeza, os reagentes utilizados e o pré-tratamento foram idênticos ao da seção anterior. Os métodos eletroquímicos (galvanodinâmica e potenciodinâmica) foram conduzidos com um potenciostato/galvanostato PGSTAT128N.

Antes de cada medida galvanodinâmica, o eletrodo de trabalho foi ciclado 10 vezes entre 0,05 a 1,50 V a uma velocidade de 100 mVs⁻¹. Em seguida, o eletrodo foi polarizado em um valor de corrente de -1μA por 5 segundos e foi realizada a varredura galvanodinâmica na velocidade de 1μAs⁻¹, normalizada para cada experimento pela área eletroquímica calculada.

4.4 Resultados e Discussão

4.4.1 Influência da velocidade de varredura

Em um experimento eletroquímico, um estado estacionário é alcançado quando a velocidade de varredura for suficientemente lenta. No entanto, nem sempre é trivial decidir qual velocidade deve ser utilizada. Por esta razão, o seguinte procedimento foi aplicado: a velocidade de varredura da corrente foi fixada em 1μA s⁻¹ e o perfil obtido (galvanodinâmica) foi utilizado para determinar a velocidade de varredura da voltametria. A velocidade escolhida para a

voltametria cíclica foi aquela cuja atividade máxima para ambos os controles externos se sobrepuseram. A sobreposição das curvas obtidas nos dois controles indica que a cinética em ambos os controles externos são equivalentes em relação ao mesmo estado estacionário. A Figura 20 mostra os perfis galvanodinâmicos e potenciodinâmicos para cada um dos eletrólitos utilizados e indica os pontos referentes ao nascimento e morte das oscilações.

Pelas curvas potenciodinâmicas, é possível verificar que a atividade máxima da ROE é dada pelo valor do pico de corrente para as voltametrias cíclicas, que coincide com a corrente associada à morte das oscilações para as curvas galvanodinâmicas. Além disso, observa-se o aparecimento de oscilações no perfil galvanodinâmico, delimitado entre dois valores de corrente (ou potencial), que são os pontos de nascimento e morte das oscilações. Na região intermediária, duas dinâmicas de superfície são desenvolvidas: estado estacionário oscilatório para experimentos em controle de corrente e um estado estacionário estável para experimentos em controle de potencial.

Figura 20 – Varredura linear da corrente ($v = 1 \mu\text{A s}^{-1}$) e de potencial durante ROE em meio ácido e alcalino para os diferentes íons. [Eletrólito] = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e [Etanol] = $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Como pode ser visto pela Figura 20, a corrente máxima sustentada pela oxidação de etanol é superior em meio ácido; sendo a atividade máxima de $1,69 \text{ mA cm}^{-2}$ para ácido perclórico e de $1,36 \text{ mA cm}^{-2}$ para ácido sulfúrico. No caso dos eletrólitos básicos, a atividade é de $1,28 \text{ mA cm}^{-2}$ para o hidróxido de potássio e $1,07 \text{ mA cm}^{-2}$ tanto para o hidróxido de sódio quanto para o hidróxido de lítio. Ou seja, o meio alcalino é menos ativo em um estado estacionário estável em ambos os controles externos ao se comparar com meio ácido, diferentemente do que foi observado no capítulo anterior, em que a atividade catalítica da ROE em meio alcalino foi superior aquela em meio ácido a 50 mV s^{-1} , i.e., em um estado não estacionário.

Para entender a diferença das atividades catalíticas em cada eletrólito, a carga foi calculada com os dados das curvas potenciodinâmicas e galvanodinâmicas, e os valores, assim como o procedimento do cálculo, estão ilustrados na Figura 21. A carga foi normalizada pelo tempo de duração de cada perfil voltamétrico, gerando um valor médio para a corrente ($j_{\text{média}}$).

Figura 21 – Correlação entre (a) a corrente de pico da voltametria cíclica ou (b) a corrente da morte da oscilação da galvanodinâmica e a corrente média ($j_{\text{média}}$) calculada a partir da integração da curva. Detalhes sobre a integração ao lado do gráfico correspondente. [Eletrólito] = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e [Etanol] = $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Comparando apenas os valores obtidos em meio básico, nota-se que a ROE em hidróxido de potássio exibe o maior valor para $j_{\text{médio}}$ que é qualitativamente consistente com a maior taxa de turnover intrínseca (TOF) observada para meios alcalinos usando condições similares [98]. No entanto, se somente o valor de TOF for considerado para explicar as diferenças entre meios ácidos e alcalinos, o valor de $j_{\text{médio}}$ em hidróxido de potássio deveria ser três vezes maior do que o valor obtido em ácido perclórico [98], o que não condiz com os resultados obtidos na Figura 21, que exibe um valor de 1,2 vezes menor em KOH em comparação HClO_4 .

Assim, outro fator pode estar influenciando a cinética no estado estacionário. Uma hipótese para explicar a menor atividade no estado estacionário para meios alcalinos baseia-se na natureza dos venenos e na maior cobertura geral dessas espécies na superfície do catalisador. Para avaliação dessa hipótese, o impacto das velocidades de varredura nos perfis potenciodinâmico e galvanodinâmico é observado, além do estudo do efeito da concentração de etanol e da concentração de íons.

A Figura 22 exibe as voltametrias cíclicas em meio alcalino na presença de K^+ , Na^+ e Li^+ a $2,0 \text{ mV s}^{-1}$ e a velocidades mais baixas. Para todos os cátions testados, a corrente de pico diminui com a diminuição da velocidade de varredura, enquanto o potencial de pico praticamente não sofre alteração (deslocado menos de 20 mV).

Figura 22 – Influência da velocidade de varredura na varredura positiva do potencial em meio alcalino na presença de K^+ , Na^+ e Li^+ . [Eletrólito] = $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e [Etanol] = $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Para as velocidades de varredura menores que $0,6 \text{ mV s}^{-1}$, ou seja, no estado quase estacionário, as diferenças na atividade da ROE entre os diferentes cátions são mais suaves, o que é corroborado pelos resultados da cronoamperometria publicados recentemente [98], e estas diferenças são devido a presença de clusters $\text{OH}_{\text{ads}}\text{-M}^+(\text{H}_2\text{O})_x$ na dupla camada e os valores de TOF intrínseco, como já discutido no capítulo anterior.

Duas evidências mostradas nos resultados da Figura 22 invalidam a presença de uma cinética difusional limitada durante ROE em meio alcalino. Em primeiro lugar, a corrente de pico para todos os perfis voltamétricos é muito menor do que as correntes estimadas por difusão apresentadas na Tabela 5, calculadas a partir da equação de Randles-Sevcik [113]:

$$j_p = 0,4463nFAC_{\text{eth}}\sqrt{\frac{nF}{RT}}\sqrt{Dv} \quad (5)$$

na qual $D = 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ é o coeficiente de difusão, v é a velocidade de varredura do potencial; A é a área eletroquímica; n é o número de elétrons transferidos por molécula de etanol, C_{eth} é a concentração de etanol; $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ e T é a temperatura.

Tabela 5 – Valores da corrente e densidade de corrente em controle difusional utilizando a equação de Randles-Sevcik. [Etanol] = $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $n=4$, $T = 30^\circ\text{C}$.

V (mV s^{-1})	I (A)	j (mA cm^{-2})
50	1,61E-01	238,201
10	7,20E-02	106,527
2	3,22E-02	47,640
0,6	1,76E-02	26,094
0,5	1,61E-02	23,820
0,4	1,44E-02	21,305
0,3	1,25E-02	18,451

De acordo com as densidades de corrente calculadas, o valor esperado para a corrente de pico controlada por difusão a $2,0 \text{ mV s}^{-1}$ é de $47,64 \text{ mA cm}^{-2}$, que é substancialmente maior que 6 mA cm^{-2} , que é a corrente de pico a $2,0 \text{ mV s}^{-1}$ na presença de hidróxido de potássio. Esta análise permanece válida quando se consideram as outras taxas de varredura baixas apresentadas

na Tabela 5 e na Figura 22. Além disso, a ausência de uma correlação linear entre o valor da corrente de pico (j_p) e a raiz quadrada da taxa de varredura ($v^{1/2}$) indica ainda que a corrente máxima não é controlada pela difusão do etanol da solução, como visto na Figura 23.

Figura 23 – Influência da velocidade de varredura na varredura positiva do potencial em meio alcalino. $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Etanol}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O gráfico inserido mostra a correlação entre a corrente de pico (j_p) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$).

A curva que está no lado esquerdo da Figura 23 mostra que os valores entre j e $v^{1/2}$ não seguem uma relação linear, ou seja, o processo não é controlado por adsorção. Com estas duas evidências, pode-se comprovar a ausência de uma cinética de difusão controlada para experimentos em controle de potencial em meio alcalino, estendendo a conclusão similar anteriormente observada em meios ácidos [72,114]. A análise anterior, realizada para as voltametrias cíclicas, também pode ser feita para as curvas galvanodinâmicas e os resultados estão apresentados na Figura 24 e Figura 25.

Figura 24 – Influência da velocidade de varredura na galvanodinâmica em meio alcalino na presença de K^+ , Na^+ e Li^+ . $[KOH] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[Etanol] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 24, três regiões distintas são observadas na varredura galvanodinâmica e é descrita em termos gerais, usando as duas taxas de varredura, 6.000 e $10.200 \mu\text{A s}^{-1}$. A primeira região inclui um aumento acentuado de potencial com um incremento muito pequeno na corrente interfacial, de zero a 4 mA cm^{-2} seguido por uma segunda região caracterizada pelo aumento linear suave do potencial com o aumento do valor atual, de 4 para 19 mA cm^{-2} e, finalmente, a terceira região onde um pequeno incremento do valor da corrente além de 19 mA cm^{-2} leva a um salto repentino do potencial para uma região típica (acima de 2V) para a reação de evolução de oxigênio.

Na região 1, três processos são totalmente ativados: adsorção de etanol e desidrogenação, seguido pelo processo de oxidação de intermediários adsorvidos. Quanto mais lenta a velocidade de varredura, mais envenenada estará a superfície do catalisador e, com isso, observa-se um

aumento do potencial com uma variação pequena na corrente, já que a superfície está completamente envenenada pelos fragmentos de etanol adsorvido.

A região 2 está abaixo da bifurcação do tipo sela-nó e nela, todas as etapas da ROE, mostradas anteriormente na Figura 5, são totalmente ativadas e o valor de TOF é determinado pelo acúmulo de espécies que bloqueiam a superfície ao longo da reação. Um pequeno incremento no valor da corrente pelo galvanostato leva a um aumento no potencial para manter o alto valor de TOF, que pode ser alcançado pela alta velocidade de adsorção de etanol ou desidrogenação nos sítios livres próximos à camada de adsorção. Observa-se que a janela de oscilação aumenta com aumento da velocidade de varredura, no entanto, para velocidades maiores que $10.200 \mu\text{A s}^{-1}$, nem mesmo um único ciclo de oscilação potencial é observado. No contexto da teoria da bifurcação, as oscilações representam o resultado da dinâmica de bifurcação de Hopf, que é um evento que precede a bifurcação tipo sela-nó juntamente com uma varredura positiva da corrente. Nos processos de superfícies, a cinética oscilatória é controlada pelo equilíbrio de duas espécies de envenenamento: as espécies hidroxilas e os resíduos de adsorção de etanol, sendo eles CO, carbonato ou acetaldeído.

A transição da segunda para a terceira região é interpretada como um evento majoritariamente impulsionado pela cobertura máxima de espécies que bloqueiam a superfície para posterior adsorção de etanol, resultando em uma quantidade mínima de sítios livres. Como a corrente solicitada pelo galvanostato excede o fluxo de elétrons fornecido pelo valor intrínseco do TOF, a ROE é incapaz de sustentar a corrente solicitada. Com base na teoria da bifurcação, o salto súbito da ROE (região 2) para reação de evolução de oxigênio (região 3) é um evento transitório interpretado como uma bifurcação do tipo sela-nó (SN-B).

Acima da bifurcação do tipo sela-nó, as oscilações de potencial desaparecem (região 3) e a superfície é majoritariamente coberta por OH_{ads} ou óxidos de alta ordem, enquanto a corrente é sustentada pela reação de evolução de oxigênio ao invés da oxidação de etanol.

A Figura 25 mostra a influência da velocidade de varredura da galvanodinâmica ($v / \text{A s}^{-1}$) sobre (a) o número de ciclos da região oscilatória, (b) potencial e (c) corrente relacionados com o nascimento e morte das oscilações. A Figura 25(a) mostra que quanto mais lenta a varredura, mais ciclos aparecem durante as oscilações, o que é uma consequência do aumento do tempo de duração da dinâmica oscilatória. Em relação às variáveis elétricas, durante o

nascimento e morte das oscilações, várias leis empíricas foram testadas e aquelas com significância estatística foram inseridas na Figura 25(b-c).

Figura 25 – Influência da velocidade de varredura na galvanodinâmica em meio alcalino na (a) janela de oscilação, (b) no potencial e (c) na corrente de nascimento e de morte da oscilação. $[\text{KOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Etanol}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

No ponto onde se inicia as oscilações, os valores de potencial e densidade de corrente seguem uma correlação linear positiva com relação a $v^{1/2}$, o que pode ser visto no gráfico inserido na Figura 25(b-c). No ponto de morte da oscilação, o valor de densidade de corrente aumenta abruptamente com a taxa de varredura, como visto na Figura 25(c), e segue uma correlação logarítmica. Ainda não se sabe qual o principal caminho de reação que controla esses comportamentos, porém os trabalhos de Herrero et al. [32] e Koper et al. [33] podem explicar os resultados obtidos para os valores de densidade de corrente referente ao nascimento das oscilações. Segundo esses autores, a corrente de pico da voltametria obtida a partir da varredura de potencial segue um comportamento linear com $v^{1/2}$ para a eletro-oxidação de uma monocamada de CO, fato que foi atribuído à difusão superficial do CO adsorvido.

A curva da densidade de corrente referente ao ponto de nascimento das oscilações em diferentes velocidades de varredura, Figura 25(b), pode ser interpretada como segue: o CO_{ad} acumula-se continuamente na superfície formando ilhas como resultado da cinética lenta da quebra de ligação C–C, quanto maior a cobertura do CO_{ad} , maior é o diâmetro das ilhas, levando ao encurtamento da distância entre o CO_{ad} e o OH_{ad} . Tal interpretação explica a dependência

entre a corrente relacionada ao nascimento da oscilação e a difusão da superfície, como indicado por sua correlação linear com a raiz quadrada da velocidade de varredura, o que significa que a reação entre CO_{ad} e OH_{ad} só aconteceria se a distância entre eles fosse inferior ao caminho livre médio para a difusão de CO_{ad} . Quanto mais lenta a velocidade de varredura, maior o diâmetro do das ilhas de CO_{ad} , levando a uma diminuição do caminho livre médio para a difusão de CO_{ad} .

4.4.2 Influência da concentração de etanol

O efeito da concentração de etanol na varredura positiva das curvas potenciodinâmicas e galvanodinâmicas, em meio alcalino, é mostrado na Figura 26 e Figura 27, respectivamente.

Figura 26 – Efeito da concentração de etanol (de 0,05 a 1,0 mol L⁻¹) na (a) varredura positiva da curva potenciodinâmica a 50 mV s⁻¹ e (b) a correlação entre o logaritmo da concentração de etanol e o logaritmo da densidade de corrente referente a um valor de potencial. [NaOH] = 0,1 mol L⁻¹.

As curvas potenciodinâmicas apresentadas na Figura 26 representam um estado transiente, pois os valores de densidade de corrente foram adquiridos em uma velocidade de varredura rápida de 50 mV s^{-1} . Os altos valores de densidade de corrente estão associados aos valores de TOF intrínseco para a ROE [98] no estágio inicial de oxidação, enquanto que as curvas galvanodinâmicas, apresentadas na Figura 27 representam o estado quasi-estacionário do sistema pois foi obtida a uma velocidade de varredura lenta, de $1 \mu\text{A s}^{-1}$.

Figura 27 – Efeito da concentração de etanol (de $0,05$ a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) na (a) varredura positiva da curva galvanodinâmica a $1 \mu\text{A s}^{-1}$ e (b) a correlação entre o logaritmo da concentração de etanol e o logaritmo da densidade de corrente referente ao nascimento e morte das oscilações. $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

A pequena variação do valor de densidade de corrente com as variações na concentração de etanol para as curvas galvanodinâmicas é atribuída ao fato de que as oscilações são governadas principalmente pela quantidade total de sítios livres. Esses perfis foram utilizados para verificar a correlação entre os valores de densidade de corrente em diferentes concentrações de etanol (C_{eth}) considerando os valores de densidade de corrente para o nascimento e morte de oscilações ao longo da curva galvanodinâmica, como visto na Figura 27(b). Além disso, a corrente de pico anódica está correlacionada com a concentração de etanol de acordo com a equação [72]:

$$\text{Log}(j) = \text{Log}\left(\frac{nFK}{A}\right) + m\text{Log}C_{eth} \quad (6)$$

que foi empregada para extrair os parâmetros cinéticos, exibidos na Tabela 6. Na equação (11), foram utilizados os seguintes parâmetros: $n = 4$ (número de elétrons por moléculas de etanol (assume-se uma grande conversão para acetato)); $F = 96485$ (constante de Faraday); A = área eletroquímica (área da região de hidrogênio extraída da voltametria cíclica realizada apenas em eletrólito). Os parâmetros cinéticos na Tabela 6 são a ordem de reação(m) e a constante de velocidade (K) de formação de acetato a partir da oxidação de etanol.

Tabela 6 – Ordem de reação (m) e constante de velocidade (K) da formação de acetato a partir da reação de oxidação de etanol utilizando os dados das curvas potenciodinâmicas (Figura 26) e galvanodinâmicas (Figura 27).

E vs. RHE / V (controle de potencial)	m	$K \times 10^6$ ($\text{L s}^{-1} \text{cm}^{-2}$)
0,55	$0,280 \pm 0,009$	2 ± 2
0,60	$0,39 \pm 0,04$	3 ± 2
0,65	$0,39 \pm 0,05$	4 ± 2
0,70	$0,49 \pm 0,06$	5 ± 2
0,75	$0,63 \pm 0,08$	6 ± 2
E_{pico}	$0,78 \pm 0,04$	7 ± 2
0,80	0,70 ref.[14]	
$j / \text{mA cm}^{-2}$ (controle de corrente)	M	$K_{ads} \times 10^6$ ($\text{L s}^{-1} \text{cm}^{-2}$)
j_{death}	$0,102 \pm 0,02$	2 ± 2

Para o conjunto de resultados das curvas galvanodinâmicas, o fator de correlação para um ajuste linear de $\text{Log}(j_{\text{birth}})$ vs. $\text{Log } C_{\text{eth}}$ não é tão bom quanto o esperado; por outro lado, o valor da densidade de corrente associado à morte da oscilação segue uma correlação linear de $\text{Log}(j_{\text{death}})$ vs. $\text{Log } C_{\text{eth}}$, indicando que a adsorção de etanol controla a cinética. Nos estágios finais, o aumento da cobertura dos venenos começa a influenciar a cinética, mas a adsorção do etanol ainda é a etapa limitadora da velocidade.

A morte de oscilações ocorre, possivelmente, porque o número de sítios livres é muito baixo para sustentar a ROE. O valor baixo de 0,102 da ordem de reação relacionada ao processo da morte por oscilação se assemelha aos valores encontrados para as curvas potenciodinâmicas em baixos potenciais, como em 0,55 V, cuja ordem de reação é de 0,280. A alta cobertura de venenos encontrada em ambos os casos limita a adsorção de etanol, como indicado pelo baixo valor encontrado para a ordem de reação. Em potenciais mais altos, as curvas potenciodinâmicas mostram um aumento progressivo na ordem de reação; por exemplo, a 0,75 V o valor é de 0,63 e no potencial de pico é de 0,78. Estes valores são semelhantes à ordem de reação encontrada em meio ácido [72], entre 0,70 a 0,8 V. O valor fracionado da ordem da reação indica uma complexidade no mecanismo, indicando que, durante o processo de conversão de etanol a acetato, há a existências de outras etapas reacionais.

A constante de velocidade de reação para conversão de etanol a acetato (K) varia com o potencial, mas os valores calculados são da ordem de $10^{-6} \text{ L s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Estes valores são consistentes com a ideia de que a etapa de adsorção de etanol determina os valores de TOF para os estágios de oxidação de etanol (nascimento de oscilação) ou posterior (morte de oscilação), pois as constantes de velocidade de reação para essas duas situações têm valores menores que os obtidos para todos os outros processos, como $K_{\text{COox}} = \{5,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2} [115], 10^{-5} \text{ s}^{-1} [50]\}$ para eletro-oxidação de CO ou $K_{\text{OH}} = 8 \times 10^{-4} \text{ A cm}^{-2} [115]$ para adsorção oxidativa de água. Já o valor da constante de velocidade da reação de quebra de ligação C–C não foi encontrado na literatura.

A partir dos resultados apresentados, qualquer cinética de difusão limitada durante ROE em meio alcalino foi excluída para experimentos sob controle de potencial. A Figura 26(b) mostra que a cinética é definitivamente governada pelo processo de adsorção de etanol, uma vez que obedece à correlação $\log(j)$ vs. $\log(C_{\text{eth}})$. Além disso, com os resultados da Figura 27b comprova-se que a adsorção de etanol também é a etapa determinante da cinética sob controle de

corrente, mas com pequeno impacto para a morte por oscilação, dado que, nesse estado dinâmico, a superfície é altamente afetada pelo alto envenenamento.

4.4.3 Efeito da concentração dos íons

A Figura 28 mostra o impacto da concentração de íons na varredura galvanodinâmica e na varredura potenciodinâmica. Em meio ácido, dois ânions foram testados como mostrado na Figura 28 (a) para o perclorato e na Figura 28 (b) para o íon sulfato. O perclorato, como representante de um ânion que não se adsorve especificamente, tem um impacto insignificante sobre o valor das correntes máximas para ROE, exceto para a varredura positiva da potenciodinâmica. À medida que o valor da densidade de corrente aumenta, o valor da TOF também aumenta e a carga de camada dupla é continuamente restaurada na mesma frequência. Os processos de dupla camada são sempre mais rápidos do que os processos de transferência de carga, portanto, quando o produto final de ROE é dessorvido, os íons presentes na solução e as moléculas de água são as primeiras espécies a adsorverem nos sítios livres.

Figura 28 – Efeito da concentração do (a) perclorato, (b) sulfato e (c) potássio na varredura positiva (I) e negativa (II) da varredura potenciodinâmica a $2,0 \text{ mV s}^{-1}$ e na varredura galvanodinâmica a $1 \mu\text{A s}^{-1}$. [Etanol] = $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Tanto a água como o perclorato são prontamente adsorvidos, mas apenas o perclorato é facilmente deslocado para que o etanol seja adsorvido. O aumento do valor da densidade de

corrente devido ao aumento da concentração de perclorato ocorre, possivelmente, porque o deslocamento da água adsorvida pelo etanol adsorvido não é energeticamente favorável. Se mais ânions perclorato forem adsorvidos, mais moléculas de etanol seriam prontamente adsorvidas devido a sua troca com o ânion adsorvido. Por outro lado, os ânions sulfato, que são adsorvidos especificamente, apresentam um papel de agente bloqueador, porque a corrente máxima diminui com o aumento do teor de sulfato; este efeito tem um impacto nos resultados obtidos nos experimentos galvanodinâmicos (III).

Em meio alcalino, apenas o potássio foi testado. Todas as experiências mostram o mesmo comportamento, uma redução significativa nos valores máximos das atividades. Verificaram-se reduções significativas dos valores máximos de corrente tanto para as varreduras potenciodinâmicas quanto para as galvanodinâmicas. Considerando a voltametria cíclica na Figura 28(c-I), um aumento no teor de potássio de 0,5 a 1,0 M leva a uma aparente redução do valor máximo de corrente de 0,34 para 0,19 mA cm⁻². Apesar de não ser completamente possível estimar o efeito da concentração da base na formação do intermediário etoxi, os resultados enfatizam o efeito de bloqueio do cátion na ROE.

4.4.4 Geração de Energia e Dissipação Química

A eficiência da ROE em meio alcalino foi comparada com a eficiência em meio ácido com base nos resultados das curvas potenciodinâmicas. A faixa de potencial para sobretensão anódica em uma aplicação de célula de combustível está entre de 0 e 0,6 V. Assim, os critérios são baseados na comparação dos valores de densidade de corrente em ambos os casos para um potencial de 0,5 V. Na Figura 20, os valores de densidade de corrente para meio alcalino é aproximadamente 4 vezes maior que os valores encontrados para meio ácido.

Essa diferença mostra uma vantagem do uso de meios alcalinos sobre ácidos; embora a extensão dessa vantagem sobre a saída de energia para uma célula a combustível suprida com etanol (DEFC) ainda seja alusiva, considerando que outros fatores também afetam a produção de energia, como a reação de redução de oxigênio. Neste contexto, o acesso à energia dissipada

durante os processos faradaicos para cada meia reação ajudaria a uma melhor previsão da potência da DEFC. Por este motivo, a dissipação química (D) para ROE é estimada por:

$$D = \eta \cdot j \quad (7)$$

onde η é a sobretensão da ROE. Como a ROE é altamente seletivo para o ácido acético, o potencial de equilíbrio (E_{eq}) da reação global é considerado 100% seletivo para o ácido acético, permitindo que a sobretensão seja reescrita como segue:

$$D = (E - 0.058) \cdot j \quad (8)$$

$$D = E \cdot j - 0.058 \cdot j \quad (9)$$

Depois de aplicar a Equação (14) aos valores da Figura 20, a dissipação é obtida em função da corrente e do potencial, ver Figura 29 e Figura 30, respectivamente.

A análise da dissipação depende do método que é aplicado: se a dissipação é representada em função da densidade de corrente, um menor valor de dissipação para um valor fixo de corrente está relacionada com a capacidade da ROE gerar mais energia para um determinado fluxo de elétrons, aumentando a potência em uma DEFC. Se a dissipação é representada em função do potencial, um maior valor de dissipação para um valor fixo de potencial indica um maior fluxo de elétrons, aumentando a energia liberada em uma DEFC.

Ácido perclórico e hidróxido de potássio foram utilizados para ilustrar o comportamento de dissipação em meio ácido e alcalino. A Figura 29 assemelha-se à curva de saída de potência de uma célula de combustível na qual a taxa de energia é função da corrente.

Figura 29 – Dissipação eletroquímica calculada em função da densidade de corrente interfacial para as curvas potenciodinâmicas e galvanodinâmicas em meio (a) ácido e (b) alcalino.

Em ambos os meios, a região oscilatória leva a uma menor energia de dissipação, que estende a afirmação anterior feita para meio ácido, também em regime oscilatório [14,116,117]. A vantagem do meio alcalino também é consistente quando se analisa os valores de dissipação, uma vez que uma menor dissipação é observada em toda a faixa de corrente. Para um valor de densidade de corrente de $0,6 \text{ mA cm}^{-2}$, por exemplo, a taxa de dissipação de energia é de $0,3 \text{ mW cm}^{-2}$ em meio alcalino e $0,4 \text{ mW cm}^{-2}$ em meio ácido, ou seja, 30% a mais de energia perdida no último caso. Além disso, os valores mais baixos da densidade de corrente máxima no estado estacionário em meio alcalino não afetam drasticamente a capacidade de geração de energia. Esta informação é garantida a partir dos resultados mostrados na Figura 30.

Figura 30 – Dissipação eletroquímica calculada em função do potencial interfacial para as curvas potenciodinâmicas e galvanodinâmicas em meio (a) ácido e (b) alcalino.

A máxima sobretensão possível para um ânodo de célula de combustível é de 0,6 V, em que o valor de dissipação é $0,45 \text{ mW cm}^{-2}$ em meio alcalino e $0,25 \text{ mW cm}^{-2}$ em meio ácido. O alto valor de dissipação em meio alcalino acompanha uma alta conversão de energia devido ao alto valor de corrente interfacial a 0,6 V. Além disso, como observado na Figura 30, o regime oscilatório é descartado em uma DEFC para ambos os meios porque, em ambos os casos, o nascimento da oscilação ocorre acima de 0,6 V.

No entanto, para uma alta concentração de cátion, esse cenário muda. A Figura 31 mostra a dissipação eletroquímica baseada nas curvas galvanodinâmicas da Figura 28, considerando que, a uma taxa de varredura de $1 \mu\text{A s}^{-1}$, o sistema está em um estado estacionário.

Figura 31 – Dissipação eletroquímica calculada em função do potencial interfacial para as curvas galvanodinâmicas para três concentrações de hidróxido de potássio.

O aumento da concentração de K^+ , de 0,1 para 0,5 mol L^{-1} , além de diminuir o valor máximo de densidade de corrente, desloca o potencial de nascimento de oscilação para uma faixa de sobretensão anódica de uma célula de combustível.

Como visto na Figura 31, a oscilação começa em 0,57 V e existe em uma faixa de potencial de 0,30 V antes de atingir o valor de potencial de 0,6 V. A concentração de potássio de 0,5 M não afeta significativamente os valores de dissipação abaixo de 0,57 V, o que indica que a geração de energia é preservada apesar do efeito bloqueador do potássio. Analisando a dissipação de energia para 1,0 M de potássio, a dissipação química a 0,6 V é drasticamente reduzida, o que indica que a DEFC, nessa concentração de eletrólito, pode ter menor potência do que os outros casos mencionados. Além disso, estes resultados indicam que a sobretensão do ânodo é responsável pela energia perdida.

4.5 Conclusão

Considerando o estado estacionário das curvas potenciodinâmicas em meio alcalino, a adsorção do etanol controla o valor da densidade de corrente máxima e os valores das densidades de corrente dos potenciais mais baixos, uma vez que obedecem à correlação $\text{Log } j$ vs. $\text{Log } C_{\text{eth}}$. Além disso, qualquer efeito de limitação de difusão foi descartado, pois os valores de densidade de corrente não obedecem a uma dependência linear com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Considerando o estado estacionário das curvas galvanodinâmicas em meio alcalino, os valores de corrente relacionados à morte por oscilação também demonstraram ser governados pela adsorção de etanol, uma vez que seguiram uma correlação linear para a curva $\text{Log } j$ vs. $\text{Log } C_{\text{eth}}$. A constante de velocidade para adsorção de etanol (K_{ads}) varia com o potencial interfacial, mas seu valor estimado é superior a $10^{-6} \text{ L s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ para ambos os meios.

O baixo valor da atividade máxima no estado estacionário em meio alcalino é explicado com base na natureza dos cátions e na cobertura global de venenos que devem incluir a contribuição dos OH_{ads} estabilizados por cátions. Em meio alcalino, o cátion atua como um agente estabilizador para o camada de OH_{ads} ; portanto, o cluster cation- OH_{ads} oferece uma alta barreira energética para ser removida da superfície, o que permite sua coexistência com outras venenos adsorvidos, como CO_{ads} . Além disso, uma diminuição no número total de sítios livres em meio alcalino é muito mais eficiente do que em meio ácido. Apesar de ter o menor valor para a atividade máxima, o ROE em meio alcalino dissipa mais energia dentro da faixa de potencial de zero a 0,6 V, o que é atribuído à alta frequência de turnover encontrada para essa mídia; quanto mais alta a dissipação químicas para ROE a um potencial fixo, mais energia é gerada em uma DEFC. Com base nos estados estacionários das curvas galvanodinâmica e potenciodinâmica, o regime oscilatório é descartado para ambos os meios em uma célula a combustível de etanol, porque em ambos os casos, o nascimento das oscilações ocorre acima de 0,6V; entretanto, se um alto teor de potássio é usado, o nascimento da oscilação é deslocado para um valor potencial em torno de 0,57 V, e oscilações autônomas da sobretensão anódica são possíveis de ocorrer em uma célula de combustível suprida com etanol.

CAPÍTULO 5

ELETRO-OXIDAÇÃO DE ETANOL EM MONOCRISTAIS DE Pt EM MEIO ALCALINO: O EFEITO DA ORIENTAÇÃO CRISTALOGRAFICA DAS SUPERFÍCIES NO PERFIL OSCILATÓRIO

Parte dos resultados apresentados neste capítulo foram publicados em: SALUM, L. F.; GONZALEZ, E. R.; FELIU, J. M. Potential oscillations during electro-oxidation of ethanol on platinum in alkaline media: The role of surface sites. **Electrochemistry Communications**, v. 72, p.83-86, 2016.

5.1 Introdução

Superfícies monocristalinas apresentam uma estrutura superficial altamente ordenada e, por isso, são de extrema importância em estudos eletroquímicos, pois relaciona propriedades eletroquímicas com a estrutura superficial do eletrodo e, assim, indicado para elucidação de mecanismos de reação.

Os monocristais são formados por um arranjo de átomos, chamado de célula unitária, que se repete periodicamente e tridimensionalmente. A orientação de uma superfície monocristalina pode ser representada utilizando índices de Miller, indicados pelas letras (hkl). Eles são representados pelos menores números inteiros que preservam a estrutura geral da superfície. A disposição dessas orientações para metais cúbicos com face centrada, como a platina, pode ser representada pelo triângulo estereográfico unitário, como representado na Figura 32.

Figura 32. Triângulo estereográfico unitário de metais cúbicos de face centrada.

Fonte: Sallum, Loriz Francisco.

Os três planos basais, ou com menor índice de Miller, (111), (100) e (110) estão localizados nos vértices do triângulo e suas distribuições atômicas estão representadas na Figura 33, utilizando o modelo de esferas rígidas. Com este tipo de representação é possível verificar que a superfície (111) é a que possui maior empacotamento dos átomos enquanto que a superfície (110) é a menos empacotada.

Figura 33. Modelo de esfera rígida das faces de baixo índice de Miller para metais cúbicos de face centrada.

Fonte: Sallum, Loriz Francisco

Pesquisas utilizando eletrodos monocristalinos de platina tem sido realizadas com o intuito de estudar o efeito da estrutura superficial do eletrodo sobre reação da oxidação de moléculas orgânicas em meio alcalino e auxiliar na compreensão do mecanismo de reação em altos pHs. Sabe-se que o perfil voltamétrico obtido durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas depende da orientação cristalográfica da superfície do catalisador [32,36,118].

Apesar de motivações relevantes para investigar cinética complexa, e conhecer razoavelmente o mecanismo oscilante, pouco se sabe sobre a influência das estruturas da superfície do catalisador ao longo da evolução temporal [119–121]. Deste modo, a investigação do impacto de diferentes superfícies monocristalinas é de grande utilidade para o entendimento da cinética de eletro-oxidação de etanol. Existindo estruturas de superfície que auxiliam no mecanismo de oscilação, é possível buscar rotas de preparação de catalisadores que privilegiem uma maior população de tais defeitos (ou de tais planos cristalográficos) que induzem as oscilações e contribuem para o aumento da atividade eletrocatalítica.

Já foi relatado [36,122]que, em meio ácido, há formação de CO_L e CO_B em baixos potenciais em todos os planos basais de platina, sendo que em $\text{Pt}(100)$ a intensidade da banda de CO_L foi a mais intensa em comparação as outras superfícies. A dessorção de CO_L e início de formação de CO_2 está associado com a oxidação da superfície monocristalina, ou seja, a presença de espécies oxigenadas adsorvidas na superfície é fundamental para a oxidação de CO e liberação dos sítios ativos. No entanto, como apontado anteriormente, a mudança de pH do eletrólito altera a distribuição de produtos, sendo necessária a investigação de formação de produtos em meio alcalino em diferentes orientações cristalográficas. Variações na concentração de etanol também

influenciam nas vias reacionais, sendo a formação de CO_2 menos favorecida em altas concentrações de etanol [34,123] em meio ácido.

Resultados obtidos utilizando-se os planos basais de platina [75] confirmaram que a principal via reacional da oxidação de etanol em meio alcalino é a via C2, com formação principalmente de acetaldeído e acetato. Recentemente foram utilizados eletrodos da série Pt [(n-1)(111)x(110)] e os experimentos de *stripping* indicam claramente que espécies $\text{CH}_{x,\text{ad}}$ são estáveis em terraças (111), sendo oxidadas a CO em torno de 0,6 V [33]. Este processo é lento e requer vários ciclos voltamétricos para ser completamente oxidado. Espécies CO_{ad} nos degraus são oxidadas por OH_{ad} nas terraças entre 0,7 e 0,8 V. Além disso, por meio de estudos computacionais, Ferre-Vilaplana et al. [112] concluíram que a presença de degraus em terraças (111) auxilia na quebra da ligação C–C, que é menos favorecida em altos valores de pH [75].

Neste capítulo, o objetivo é caracterizar o comportamento oscilatório da eletro-oxidação de etanol em meio alcalino em superfícies monocristalinas de platina para melhor entendimento dos processos reacionais de envenenamento e ativação da superfície do catalisador, podendo auxiliar no desenvolvimento de novos catalisadores e melhoria da eficiência na conversão total do etanol à CO_2 .

5.2 Objetivos

Neste capítulo, a cinética oscilatória de etanol em meio alcalino será caracterizada em diversas superfícies cristalinas de platina. O estudo será embasado inicialmente nos resultados dos experimentos galvanodinâmicos e galvanostáticos obtidos durante a dinâmica oscilatória sobre os planos basais da platina. Posteriormente, será investigada a influência de defeitos em cada plano cristalográfico sobre a atividade catalítica e no perfil oscilatório.

5.3 Material e Metodologia

A célula eletroquímica possui cinco compartimentos diferentes para acomodar o eletrodo de trabalho (WE), o contra eletrodo (CE), o eletrodo de referência (RE), a saída e entrada de gás e um para adicionar soluções. O eletrodo de referência utilizado é um eletrodo de hidrogênio que contém o mesmo eletrólito da célula e é constantemente borbulhado com gás hidrogênio. Os três eletrodos estão dispostos equidistantes um do outro. A Figura 34(a) ilustra a célula eletroquímica utilizada e a Figura 34(b) a configuração de menisco do eletrodo.

Os experimentos voltamétricos foram realizados em um potenciostato controlado pelos software eDAQ Chart. Os experimentos galvanodinâmicos e cronopotenciométricos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Autolab controlado pelo software Nova 1.11. Para a pesagem dos reagentes sólidos utilizou-se uma balança analítica Gram® (precisão de 0,1 mg) e para as medidas de volume uma micropipeta Biohit® 100-1000 μL .

Figura 34 – (a) Célula eletroquímica convencional de três compartimentos utilizada durante os experimentos com eletrodos monocristalinos. (b) Configuração de menisco utilizada durante os experimentos eletroquímicos convencionais e em regime oscilatório.

Após a adição de etanol, foi observada queda ôhmica no perfil voltamétrico do sistema. Em uma célula eletroquímica real, o eletrodo de referência sempre está a uma distância mínima relativa do eletrodo de trabalho. Isto significa que uma resistência adicional, ou resistência não compensada (R_u , vide Figura 35), não pode ser evitada. O método de interrupção de corrente é um método rápido que pode ser usado para determinar o valor da resistência não compensada. A

técnica envolve desligar a corrente e medir o decaimento do potencial da célula. Assim que a corrente é desligada, a diferença de potencial na resistência não compensada é zero e a camada dupla carregada é descarregada. Ao extrapolar o decaimento do potencial medido para o início da interrupção de corrente, a resistência não compensada pode ser calculada.

Figura 35 – Esquema de uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos.

Esta resistência adicional gera uma variação na voltagem que é conhecida como queda ôhmica, dada por $E_{iR} = iR_u$. No entanto, sempre que há passagem de corrente através do sistema eletroquímico real sempre existe um erro na medida de potencial devido a esta resistência adicional. A queda ôhmica não pode ser evitada, mas pode ser minimizada com a utilização de um eletrólito suporte com alta condutividade, que diminui a resistência total do sistema; com a redução do tamanho do eletrodo de trabalho, que diminui a corrente que passa pelo sistema, diminuindo a queda ôhmica ou pela utilização de um capilar tipo Luggin, reduzindo assim a distância entre o eletrodo de referência e o de trabalho.

Uma estratégia adicional e mais rápida para reduzir o efeito de queda ôhmica do sistema é utilizar o sistema de *feedback* positivo que existe no próprio circuito elétrico do potenciostato. Assim, foi realizada a correção de queda ôhmica pelo próprio software eDAQ Chart do potenciostato, que calcula a resistência adicional existente. Para todos os eletrodos, o valor de resistência foi aproximadamente 200Ω.

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura. Antes de iniciar cada experimento, as soluções foram purgadas com argônio para remover o oxigênio dissolvido. Após isto, a célula eletroquímica foi mantida sob atmosfera de argônio durante todo o experimento para evitar difusão de oxigênio na solução. Os reagentes utilizados foram: hidróxido de sódio monohidratado ultrapuro (Merck, 99,99%) e etanol absoluto, Emsure®.

Em todos os experimentos, foram utilizados eletrodos de hidrogênio fabricados de tal forma que, ao longo do experimento, há uma constante passagem de gás hidrogênio pelo eletrodo. Ele possui uma entrada e saída para o gás hidrogênio e um fio de platina platinizado que fica em contato com o eletrólito constantemente. Este eletrodo é conveniente, já que não há problemas de vazamento ou contaminação do sistema com outros íons, além de ser estável na faixa de pH estudada e não ser necessário fazer correção de deslocamento de potencial.

Como contra eletrodo, foram utilizados fios de platina policristalina retorcidos para que apresentassem uma área maior que a do eletrodo de trabalho. Antes de utilizá-lo realizou-se *flaming annealing* em chama de gás/H₂ e esfriado em água ultrapura.

Todos os eletrodos de trabalho descritos abaixo foram confeccionados pelo Grupo de Eletroquímica de Superfície da Universidade de Alicante. A preparação dos monocristais é feita ao longo de vários passos. Primeiramente, funde-se certa quantidade de platina policristalina de acordo com o método de *Clavilier*.

Foram utilizados monocristais de platina como eletrodos de trabalho. Antes de cada medida, é necessário realizar um pré-tratamento específico nos eletrodos monocristalinos que seja capaz de descontaminar a superfície, ordenar a camada superficial dos átomos e proteger a superfície de contaminantes durante a transferência do eletrodo até a célula eletroquímica. Para isso, foi realizado um tratamento térmico em uma chama gás-ar (H₂/ar) seguido de seu esfriamento em atmosfera controlada (3Ar:1H₂) e proteção do eletrodo com uma gota de água ultrapura. Antes do contato com o eletrólito, o eletrodo foi polarizado a 0,10 V e, enquanto polarizado foi feito o menisco e, após isto, realizou-se o experimento eletroquímico. Ainda, foram utilizados eletrodos de platina policristalina com formato de esfera. A imersão do eletrodo no eletrólito suporte foi realizada com cuidado para que apenas a parte esférica estivesse em contato com a solução, sem conter alguma parte do fio. Antes de cada experimento, foi realizado o mesmo pré-tratamento utilizado nos eletrodos monocristalinos.

Durante todos os experimentos, a escolha dos valores de potencial foi cuidadosa para preservar o ordenamento superficial dos eletrodos monocristalinos, e o limite superior foi mantido abaixo de 0,9 V em todos os experimentos, já que a adsorção de espécies oxigenadas pode causar desordenamento deste tipo de superfície.

5.4 Resultados e discussão

5.6.1 Instabilidades durante a oxidação de etanol em platina policristalina, Pt(100), Pt(110) e Pt(111)

A Figura 36 mostra os brancos da platina policristalina em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio, a voltametria cíclica e a varredura galvanodinâmica após a adição de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol realizados a 50 mV s^{-1} em atmosfera saturada com argônio.

Figura 36 – Voltamograma cíclico de platina policristalina em solução aquosa de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} antes e após a adição de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol e varredura galvanodinâmica a $0.15 \mu\text{A s}^{-1}$.

Observa-se que a atividade catalítica é alta, com valor de densidade de corrente máxima de 32 mA cm^{-2} . O início da oxidação do etanol ocorre em aproximadamente 350 mV devido à presença de uma monocamada de espécies oxigenadas na superfície da platina, o que facilita a oxidação de adsorbatos como o monóxido de carbono CO presente no sistema. Em 800 mV há oxidação das moléculas de etanol e redução de óxidos de platina. A redução destas espécies oxigenadas gera uma densidade de corrente negativa que diminui o pico nesta região.

Durante o experimento galvanodinâmico, em uma velocidade de varredura lenta de $0.15 \mu\text{A s}^{-1}$, aparece uma região de instabilidade em uma faixa de densidade de corrente. As

oscilações iniciam quando o sistema atinge uma bifurcação de Hopf supercrítica, e morre quando atinge uma bifurcação do tipo sela-nó. As amplitudes das oscilações aumentam rapidamente com o aumento do valor de densidade de corrente. Para comparação da dinâmica oscilatória sob condição estacionária de corrente em cada um dos eletrodos utilizados, optou-se por normalizar a corrente aplicada, já que a região de oscilação em regime galvanodinâmico varia com a estrutura superficial. A corrente aplicada foi normalizada segundo a equação abaixo [26]:

$$J_N = \frac{j_{apl} - j_{birth}}{j_{death} - j_{birth}} \quad (15)$$

na qual J_N é o valor da densidade de corrente normalizada, j_{apl} é a densidade de corrente aplicada, j_{birth} e j_{death} são as correntes de nascimento e morte da região oscilatória de potencial. Para uma densidade de corrente normalizada, J_N , de 0,5 aplicou-se uma densidade de corrente de $4,8 \text{ mA cm}^{-2}$ e a Figura 37 apresenta o comportamento oscilatório obtido. Há o surgimento de um transiente de oscilação, apresentando inicialmente oscilações de modo misto com perfis que se modificam em função do tempo e, antes da morte, oscilações de período 1.

Figura 37 – Oscilações de potencial durante a eletro-oxidação de etanol sobre platina policristalina para uma densidade de corrente de $4,8 \text{ mA cm}^{-2}$. $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

As oscilações de potencial representam as alterações da quantidade de adsorbatos em função do tempo, i.e., em baixos potenciais há adsorção de espécies bloqueantes, resultando em uma diminuição de sítios ativos e, por consequência, aumento do potencial do eletrodo para que essas espécies sejam oxidadas e a corrente total aplicada continue constante. Com a oxidação dessas espécies, o potencial decresce e outro ciclo se inicia com adsorção das espécies bloqueantes.

A diversidade de padrões observado surge devido a existência de mais de uma via reacional durante o processo de oxidação de etanol em meio alcalino, ou seja, é possível assumir a existência de outros processos de *feedback* [124], causando mudanças na formação de intermediários e das rotas da reação em função do tempo.

Sabe-se que a eletro-oxidação de etanol em meio alcalino é sensível à estrutura do catalisador logo, para determinar as contribuições de cada orientação cristalográfica, os mesmos experimentos realizados em platina policristalina foram realizados em cada um dos planos basais. A Figura 38 mostra os brancos de Pt(100), Pt(110) e Pt(111) em solução de 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio, as voltametrias cíclicas e as varreduras galvanodinâmicas após a adição de 0,5 mol L⁻¹ de etanol realizados a 50 mV s⁻¹ em atmosfera saturada com argônio. Os brancos referentes a cada uma das superfícies estão de acordo com a literatura [75].

Os voltamogramas cíclicos de cada orientação cristalográfica da platina refletem as diferenças no processo de adsorção e dessorção de hidrogênio e OH. Para a Pt(111) estes dois processos são bem separados, a região de hidrogênio encontra-se abaixo de 0,4 V e a adsorção de OH inicia-se acima de 0,6 V. Em relação aos outros dois planos, estas duas regiões estão sobrepostas.

O perfil de cada voltametria cíclica da oxidação de etanol em cada uma das superfícies monocristalinas de platina reflete as diferenças nas reações superficiais que ocorrem em cada plano cristalográfico. O início da oxidação do etanol em cada plano basal ocorre em diferentes potenciais, aumentando na ordem Pt(110) > Pt(111) e Pt(100). Observa-se também que a atividade catalítica decresce na ordem Pt(111) > Pt(110) > Pt(100), com valor de densidade de corrente máxima de 22,4; 12,9 e 5,3 mA cm⁻² respectivamente. De acordo com Busó-Rogero et al. [75], a partir dos espectros de FTIR, nota-se uma maior formação de acetato e carbonato em Pt(111), sendo o carbonato produzido pela diminuição do pH local, e uma menor formação de acetato em Pt(100), sem formação de carbonato.

Figura 38 – Voltamogramas cíclicos de Pt(100), Pt(110) e Pt(111) em solução aquosa de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹ antes e após a adição de 0,5 mol L⁻¹ de etanol e varreduras galvanodinâmicas a 0.15 μ A s⁻¹.

Observa-se histerese na voltametria em Pt(100) e Pt(110), no entanto, em Pt(111) ela é muito baixa. Normalmente, na oxidação de moléculas contendo apenas um átomo de carbono, a histerese esta associada ao acúmulo de CO na superfície. No entanto, para este caso, o pico de redução alcança maiores valores de corrente em relação ao pico de oxidação [125]. De acordo com a Figura 38, os picos de oxidação alcançam valores de corrente menores ou iguais aos valores do pico de oxidação, indicando que o envenenamento superficial ocorre devido a presença de outro intermediário. A partir de dados espectroscópicos, Lai et al.[33] concluíram que espécies CH_x são os intermediários que se adsorvem na superfície e originam a histerese.

Durante os experimentos em modo galvanodinâmico foi aplicada uma velocidade de varredura lenta de 0.15 μ A s⁻¹ e aparece região de instabilidade em uma faixa de densidade de corrente para a Pt(100) e Pt(110), no entanto, não houve surgimento de oscilações para a Pt(111). Este resultado pode ser justificado pela baixa histerese apresentada na voltametria cíclica da

oxidação de etanol em Pt(111) já que a biestabilidade do sistema ocorre se há a presença de valor alto e baixo de corrente em um mesmo valor de potencial, sendo pouco pronunciado em Pt(111) e mais aparente em Pt(100) e Pt(110).

Para comparação da dinâmica oscilatória sob condição estacionária de corrente em cada um dos eletrodos utilizados, a corrente aplicada foi normalizada como descrito anteriormente. Para uma densidade de corrente normalizada, J_N , de 0,5 aplicou-se uma densidade de corrente de 1,9 mA cm⁻² para Pt(100) e 2,3 mA cm⁻² para Pt(110). No caso da Pt(111), que não apresentou oscilações durante a varredura galvanodinâmica, foi aplicada um valor de densidade de corrente de 1,7 mA cm⁻², um pouco menor que a densidade de corrente na qual ocorre o salto de potencial para um valor alto.

A presença de biestabilidade juntamente com um processo de *feedback* negativo dá origem as oscilações. Ou seja, para que haja oscilações durante a oxidação de qualquer molécula orgânica deve haver a coexistência entre duas espécies (CO e OH) que se adsorvem fortemente na superfície e um processo paralelo que ocorra a uma velocidade rápida. A rota C1 fornece o acúmulo de CO na superfície até o potencial atingir um certo valor no qual óxidos superficiais são formados e auxiliam a coexistência das espécies necessárias para oscilações que reagem via mecanismo Langmuir-Hinshelwood. Simultaneamente, a rota C2 converte etanol em acetato e acetaldeído, ou seja, é o processo paralelo que ocorre com alta velocidade. A partir do acetaldeído, há formação de CO e espécies CH_x.

Assim, como esperado, não foi observado oscilações de potencial em Pt(111) devido a baixa histerese, ou biestabilidade. O comportamento oscilatório emergente em Pt(100) e Pt(110) pode ser observado na Figura 39.

As diferenças nos perfis oscilatórios apresentado para Pt(100) e Pt(110) são muito pronunciadas. A série de potencial obtida em Pt(100) apresenta maior semelhança com as oscilações observadas em platina policristalina, Pt(pc), contudo, as oscilações secundárias estão presentes por mais tempo e sua amplitude é maior. Ainda é possível observar que as oscilações em Pt(pc) e Pt(100) iniciam-se após um breve período de tempo e em Pt(110) o tempo de indução é relativamente alto.

Para facilitar demais comparações dos padrões oscilatórios foi feita uma análise da variação do potencial médio com o tempo, frequência e número de ciclo das oscilações. Os resultados são apresentados na Figura 40

Figura 39 – Oscilações de potencial durante a eletro-oxidação de etanol sobre Pt(100) e Pt(110). $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 40 – (a) Potencial médio alcançado durante as oscilações em Pt(pc), Pt(100) e Pt(110) e (b) variação do número de ciclos e frequência média das oscilações. $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

De acordo com a Figura 40(a) percebe-se que a janela oscilatória é mais ampla para a Pt(pc), seguida da Pt(100) e, por fim, Pt(110). Além disso, o potencial médio aumenta em função do tempo para Pt(pc), a uma taxa dE/dt de $0,42 \text{ mV s}^{-1}$, e Pt(110) a uma menor taxa de $0,18 \text{ mV s}^{-1}$, mas decresce no caso da Pt(100) a uma taxa baixa de $-0,09 \text{ mV s}^{-1}$ significando que, no dois primeiros casos há uma ineficiência na reativação dos sítios a cada ciclo oscilatório, sendo necessário alcançar potenciais mais altos com o passar do tempo, já para a Pt(100) as oscilações auxiliam na limpeza superficial e oxidação de intermediários que bloqueiam a superfície do

eletrodo prevenindo as reações de oxidação de etanol. Este fenômeno também pode ser observado durante após ciclagens sucessivas nos eletrodos (não ilustrado). Para a Pt(pc) e Pt(110) a atividade catalítica decresce com o aumento da quantidade de ciclos, já para Pt(100) a desativação superficial é negligenciável, como discutido por Busó-Rogero et al.[75].

Também é possível constatar que o potencial de início das oscilações é distinto para cada estrutura; para Pt(pc) o valor é de 0,61 V e para Pt(100) e Pt(110) é de 0,69 V, indicando que a estrutura cristalográfica do catalisador altera os parâmetros reacionais. Em contrapartida, o potencial de morte das oscilações é o mesmo em todos os casos, em torno de 0,8 V, possivelmente devido ao bloqueio de sítios ativos causado por óxidos superficiais, que necessitam de alto potencial para oxidarem e serem retirados da superfície do catalisador.

Ademais, como visto na Figura 40(b), o número de ciclos aumenta no sentido $Pt(111) < Pt(100) < Pt(pc)$ e a frequência média aumenta na mesma ordem, indicando que o processo de envenenamento e limpeza superficial é rápido para platina policristalina e para Pt(111) estes processos ocorrem de forma mais lenta.

Como tentativa de investigar a influência da presença de defeitos nas oscilações em modo galvanostático, foi realizado o estudo em eletrodos escalonados de platina, verificando o efeito sinérgico entre os sítios com diferentes orientações cristalográficas para tentar reconstruir o comportamento observado em platina policristalina.

5.6.2 Instabilidades durante a oxidação de etanol da série $n(100)x(111)$

A Figura 41 mostra as os brancos de Pt(39,1,1), Pt(11,1,1) e Pt(311) em solução de 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio e as voltametrias cíclicas após a adição de 0,5 mol L⁻¹ de etanol realizados em atmosfera saturada com argônio a 50 mV s⁻¹.

Percebe-se que os voltamogramas cíclicos dos eletrodos na presença do eletrólito modificam-se à medida que o número de sítios (100) diminui e a quantidade de degraus (111) aumenta. A Pt(39,1,1) possui terraças largas e seu voltamograma se assemelha com o da Pt(100), em relação a Pt(11,1,1) nota-se a perda de características do voltamograma da Pt(100); já o voltamograma da Pt(311) é distinto do voltamograma da Pt(100) e do voltamograma da Pt(111).

As modificações estruturas também causam um impacto na oxidação de etanol. A atividade catalítica aumenta, o potencial de onset e o potencial do pico de oxidação se deslocam para valores menores e a histerese diminui com o aumento da quantidade de degraus {111} e diminuição das terraças {100}. Além disso, a desativação nas três superfícies é muito baixa (não ilustrado), assim como observado em Pt(100).

É esperado que as alterações estruturais também modifiquem a dinâmica oscilatória. A Figura 42 ilustra as oscilações obtidas sob condição estacionária de corrente em cada um dos eletrodos utilizados. A corrente aplicada foi normalizada a partir da região oscilatória na varredura galvanodinâmica, aplicando-se o valor para uma densidade de corrente normalizada, J_N , de 0,5.

Figura 41 – Voltametria cíclica em Pt(39,1,1), Pt(11,1,1) e Pt(311) antes e depois de adicionar etanol, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

A principal característica que pode ser observada com o aumento do número de degraus {111} e diminuição do tamanho das terraças {100} é a mudança em relação as oscilações secundárias presentes nas oscilações. Em Pt(100) as oscilações secundárias aparecem logo no primeiro ciclo de oscilação, com um número de ciclos e uma amplitude maiores do que as

oscilações secundárias observadas em Pt(39,1,1). Em Pt(311) as oscilações secundárias são mais discretas. Além disso, o perfil das oscilações secundárias que aparecem em Pt(39,1,1) apresentam um perfil distinto do que o obtido em Pt(100), que são oscilações de período 1. Este resultado indica que os degraus {111} modificam o processo reacional referente a estas oscilações.

Figura 42 – Séries de potencial durante a eletro-oxidação de etanol sobre Pt(39,1,1), Pt(11,1,1) e Pt(311) com uma densidade de corrente normalizada de $I_N = 0,5$. $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 43 é possível observar com mais facilidade a variação do potencial com o tempo, frequência e número de ciclo das oscilações de cada eletrodo utilizado. Pela Figura 43(a), nota-se que a janela oscilatória diminui na sequencia Pt(11,1,1) > Pt(39,1,1) > Pt(311), indicando que somente após uma certa densidade de degraus {111} que é possível verificar seu efeito inibidor sobre as oscilações principais.

Ademais, o potencial médio das oscilações em Pt(311) aumenta em função do tempo a uma taxa dE/dt de $0,35 \text{ mV s}^{-1}$, em Pt(11,1,1) o aumento no início das oscilações é de $0,24 \text{ mV s}^{-1}$ e após um breve período, o valor de dE/dt diminui para $0,04 \text{ mV s}^{-1}$. No caso da Pt(39,1,1)

esta taxa decresce a um valor de $-0,03 \text{ mV s}^{-1}$. Comparando estes valores com os obtidos para Pt(100) ($dE/dt = -0,09 \text{ mV s}^{-1}$) conclui-se que a presença de defeitos {111} auxilia no envenenamento superficial e aumento da dificuldade de reativação dos sítios a cada ciclo oscilatório.

Figura 43 – Potencial médio alcançado durante as oscilações em Pt(39,1,1), Pt(11,1,1) e Pt(311) e Variação do número de ciclos e frequência média das oscilações. $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 43(b) observa-se o decréscimo do número de ciclos com o aumento de defeitos, sugerindo uma dificuldade na manutenção das oscilações na presença de sítios {111}. Há também diferença na frequência média das oscilações, que aumenta na sequencia $\text{Pt}(11,1,1) < \text{Pt}(39,1,1) < \text{Pt}(311)$, indicando que os processos reacionais ocorrem a uma maior velocidade em Pt(311).

5.6.3 Instabilidades durante a oxidação de etanol da série n(110)x(111)

A Figura 44 mostra as os brancos das superfícies dos eletrodos Pt(19,19,1), Pt(991) e Pt(551) em solução de 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio e as voltametrias cíclicas após a adição de 0,5 mol L⁻¹ de etanol realizados em atmosfera saturada com argônio a 50 mV s⁻¹.

As modificações estruturais podem ser visualizadas pelos voltamogramas cíclicos dos eletrodos na presença de NaOH. Observa-se o surgimento de um segundo pico de oxidação e redução em aproximadamente 0,28 V à medida que o tamanho das terraças {110} diminui e a quantidade de degraus {111} aumenta. A Pt(19,19,1) possui terraças {110} largas e seu voltamograma se assemelha com o da Pt(110), com o aumento da quantidade de sítios {111} é possível notar um aumento nos valores absolutos de densidade de corrente da varredura positiva e negativa a partir de 0,6 V, região referente a adsorção de OH em Pt(111). Já na presença de etanol, as mudanças nas voltametrias cíclicas de cada superfície não foram tão pronunciadas.

Figura 44 – Voltametria cíclica em Pt(19,19,1), Pt(9,9,1) e Pt(5,5,1) antes e depois de adicionar etanol, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Para saber a influência da variação da quantidade de sítios {111} sobre superfície {110} nas oscilações, foram realizados experimentos galvanostáticos em todos os eletrodos, para uma densidade de corrente normalizada, J_N , de 0,5. As oscilações observadas podem ser vistas na Figura 45.

Figura 45 – Séries de potencial durante a eletro-oxidação de etanol sobre Pt(19,19,1), Pt(13,13,1), Pt(991), Pt(771) e Pt(551) com uma densidade de corrente normalizada de $I_N = 0,5$. $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Nota-se que as oscilações são, basicamente, de período 1 e oscilações secundárias aparecem de forma discreta em Pt(991) e Pt(551). Com o aumento da densidade de degraus {111} nota-se que a quantidade de ciclos aumenta até uma quantidade ótima e, depois, decresce

novamente, com o aparecimento de apenas um ciclo completo em Pt(551). Em Pt(331) não foi observado oscilações, assim como em todos os eletrodos da série $n(111)x(110)$. Este resultado indica que a presença de uma alta quantidade de degraus {111} altera os parâmetros reacionais, dificultando a emergência das oscilações. Na Figura 46 é possível observar com mais facilidade a variação do potencial com o tempo, frequência e número de ciclo das oscilações de cada eletrodo utilizado.

Figura 46 – Potencial médio alcançado durante as oscilações em Pt(19,19,1), Pt(13,13,1), Pt(991) e Pt(771) e Variação do número de ciclos e frequência média das oscilações. $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

A partir da Figura 46(a), nota-se que a janela oscilatória é estreita para todos os eletrodos, sendo que em Pt(991) as oscilações perduram por mais tempo. A taxa dE/dt é alta para todos os eletrodos, e apenas para Pt(991) as oscilações morrem em valor de potencial um pouco maior. A frequência média diminui com o aumento de defeitos indicando que a presença de degraus {111} retarda o envenenamento superficial, principalmente para Pt(991) e Pt(771).

5.6.4 Instabilidades durante a oxidação de etanol da série n(100)x(110) e n(110)x(100)

A Figura 47 mostra as voltametrias das superfícies dos eletrodos Pt(540) e Pt(210) obtidas em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio e as voltametrias cíclicas após a adição de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol realizados em atmosfera saturada com argônio a 50 mV s^{-1} .

Figura 47 – Voltametrias cíclicas em Pt(540) e Pt(210) antes e depois de adicionar etanol, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Observa-se uma maior modificação no perfil voltamétrico na Pt(210) tanto na ausência quanto na presença de etanol. A principal diferença em relação à voltametria obtida durante a eletro-oxidação de etanol é o valor da corrente de pico obtida na varredura negativa, que possui valores maiores para Pt(210), além de alcançar valores maiores que a corrente de pico da varredura positiva. Já o potencial de onset, potencial do pico de oxidação de etanol e a atividade catalítica possuem valores muito próximos.

A Figura 48 mostra as voltametrias dos eletrodos de platina pertencentes à série $n(100) \times (110)$ em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio e as voltametrias cíclicas após a adição de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol realizados em atmosfera saturada com argônio a 50 mV s^{-1} .

Com o aumento do tamanho das terraças $\{100\}$, o perfil voltamétrico em hidróxido de sódio se assemelha ao obtido para Pt(100), também verifica-se o aumento da histerese.

Diferentemente do voltamograma obtido em Pt(110) e Pt(100) observa-se que, nos perfis voltamétricos obtidos para esta série, o valor de corrente de pico da varredura negativa é maior que o valor de corrente de pico da varredura positiva, indicando um aumento de óxidos superficiais nestes eletrodos.

A atividade catalítica varia com a mudança estrutural, diminuindo com o aumento do tamanho das terraças $\{100\}$, atingindo um valor máximo de $9,3 \text{ mA cm}^{-2}$ para Pt(410) e um valor mínimo de $3,1 \text{ mA cm}^{-2}$ para Pt(20,1,0).

Para verificar se variação da quantidade de sítios $\{110\}$ sobre superfície $\{100\}$ influencia nos parâmetros reacionais, ou seja, nas oscilações, foram realizados experimentos galvanostáticos em todos os eletrodos. As oscilações observadas podem ser vistas na Figura 49.

Figura 48 – Voltametrias cíclicas em eletrodos de platina da série n(100)x(110) antes e depois de adicionar etanol, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 49 – Oscilações de potencial durante a eletro-oxidação de etanol sobre eletrodos de platina das séries $n(100) \times (110)$ e $n(110) \times (100)$, com uma densidade de corrente normalizada de $I_N = 0,5$. $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Nota-se que o perfil das oscilações obtidas para Pt(540) é similar as oscilações em Pt(110), ou seja, o perfil oscilatório para a série n(110)x(100) assemelha-se com o padrão observado em Pt(110), assim como os eletrodos da série n(110)x(111).

Já para Pt(210) e os eletrodos da série n(100)x(110), os padrões que surgem diferem das oscilações observadas em Pt(100) e Pt(110), além de não seguir uma tendência de alteração do perfil oscilatório com a modificação estrutural, como observado nos casos anteriores. Isto sugere que os sítios {110} e {100} são os que exercem uma maior influência no processo de oxidação de etanol. Experimentos de FTIR serão conduzidos para acompanhar as mudanças na produção de espécies nesta série.

De todos os eletrodos, o comportamento dinâmico observado em Pt(210) é o que mais se aproxima da Pt(pc). O perfil oscilatório é semelhante; as frequências média de oscilações são próximas, sendo de 0,97 para Pt(210) e 1,2 para Pt(pc); e o número de ciclos são próximos, sendo de 228 para Pt(pc) e de 261 para Pt(210).

Para auxiliar na comparação, a variação do potencial médio com o tempo é apresentada Figura 50 e frequência e número de ciclo das oscilações de cada eletrodo utilizado, na Figura 51. Nota-se, a partir da Figura 50, que a evolução da taxa dE/dt difere mais para Pt(540) e Pt(510). Para todos os outros eletrodos o potencial médio cresce a uma taxa alta no início das oscilações, seguido de um crescimento menos acentuado até o final das oscilações.

Observa-se também que a janela oscilatória não segue nenhuma tendência, diminuindo na sequência Pt(15,1,0) > Pt(10,1,0) > Pt(710) > Pt(20,1,0) > Pt(15,1,0) > Pt(410) > Pt(210) > Pt(510) > Pt(540). A frequência média das oscilações aumenta com o de defeitos {110} até Pt(510), e diminui para Pt(410), seguido da Pt(210), indicando que os processos superficiais relacionado as oscilações ocorrem em uma velocidade mais alta em Pt(510).

Figura 50 – Potencial médio alcançado durante as oscilações sobre eletrodos de platina das séries $n(110)x(100)$ e $n(100)x(110)$. $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 51 – Variação do número de ciclos e frequência média das oscilações para eletrodos de platina das séries $n(110)x(100)$ e $n(100)x(110)$. $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

5.6.5 Estudo do impacto da concentração de etanol nas oscilações em eletrodos monocristalinos

O estudo da concentração de etanol foi realizado apenas em parte dos eletrodos utilizados anteriormente. A concentração de etanol utilizada neste estudo foi de $= 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, ou seja, cinco vezes menor a utilizada nos estudos anteriores. Escolheu-se diminuir a concentração pois em concentrações mais baixas, a via indireta da oxidação de etanol é favorecida.

As voltametrias obtidas em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio e as voltametrias cíclicas após a adição de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol realizados em atmosfera saturada com argônio a 50 mV s^{-1} para todos os eletrodos utilizados nesta seção. No entanto, não serão ilustradas, pois o principal objetivo é a avaliação o impacto da mudança da via reacional sobre as oscilações e verificar a influência de cada plano cristalográfico.

Em estudo anterior com platina policristalina, foi observada que, além da diminuição na atividade catalítica, a janela de oscilação na varredura galvanodinâmica e na cronopotenciometria diminuem com o decréscimo da concentração de etanol. Para os planos basais de platina não houve surgimento de oscilações para a concentração de etanol utilizada. Assim, foram testados os eletrodos denominados de *turning points*, por estarem localizados no ponto médio dos vértices do triângulo estereográfico e possuir uma relação 1:1 entre os átomos de terraças e degraus.

Observou-se oscilações para Pt(210) e Pt(311); para Pt(331), assim como em concentração mais alta, não houve emergência de oscilações. O estudo foi realizado também em Pt(710), Pt(11,1,1) e Pt(540) para verificar a influência de defeitos no perfil oscilatório. A

Figura 52 ilustra as oscilações obtidas em condição estacionária de corrente para Pt(540), Pt(210), Pt(710), Pt(11,1,1) e Pt(311).

É clara a mudança no perfil oscilatório para a Pt(710) e Pt(11,1,1), indicando possíveis alterações de rotas reacionais, para as outras superfícies o perfil se manteve semelhante ao obtido para a concentração de etanol de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, ou seja, a distribuição de produtos não possui uma alteração significativa. Para auxiliar na comparação com as oscilações obtidas para os mesmos eletrodos na presença de $0,5$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, os valores de variação do potencial médio com o tempo, tempo para início das oscilações, número de ciclo e frequência das oscilações de cada eletrodo utilizado se encontram na Tabela 7.

Figura 52 – Oscilações de potencial durante a eletro-oxidação de etanol sobre Pt(540), Pt(210), Pt(710), Pt(11,1,1) e Pt(311) com uma densidade de corrente normalizada de $I_N = 0,5$. $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 7 – Comparação entre a variação do potencial médio, tempo de indução, número de ciclo e frequência das oscilações sobre eletrodos de platina Pt(540), Pt(210), Pt(710), Pt(11,1,1) e Pt(311) para as concentrações de 0,5 mol L⁻¹ e 0,1 mol L⁻¹ de etanol.

Parâmetro	Unidade	Pt(540)		Pt(210)		Pt(710)		Pt(11,1,1)		Pt(311)	
[Etanol]	mol L ⁻¹	0,1	0,5	0,1	0,5	0,1	0,5	0,1	0,5	0,1	0,5
dE _m /dt	mV s ⁻¹	0,1	0,02	0,07	0,18	0,12; -0,03	0,31; 0,04	0,07	0,24; 0,04	0,18	0,35
t _{indução}	S	643	250	1447	205	856	19	153	98	974	392
# ciclos	u.a.	12	4	62	261	94	2159	14	39	30	30
ω _m	Hz	0,09	0,09	0,07	0,97	0,13	2,65	0,12	0,12	0,54	0,57

Para todos os eletrodos houve um aumento do tempo de espera para iniciar a oscilação de potencial com a diminuição da concentração; isto era esperado, pois com uma menor quantidade de etanol na solução, a chegada das moléculas até a superfície é controlada por transporte de massa, e isto causa um atraso no tempo de indução das oscilações.

A frequência média de oscilação se manteve constante para Pt(540) e Pt(11,1,1), porém para os outros eletrodos houve uma redução no valor com a diminuição da concentração de etanol, principalmente para os eletrodos da série n(100)x(110), indicando um aumento na velocidade reacional nestas superfícies na presença de baixa concentração de etanol. O número de ciclos diminui para a concentração de 0,1 mol L⁻¹ de etanol, com exceção da Pt(311), na qual não há alteração na quantidade de ciclos, e da Pt(540), na qual apresentou um aumento no número de ciclos.

Por fim, o valor da variação do potencial médio diminuiu com a redução da concentração de etanol para todos os eletrodos, exceto para Pt(540), o qual teve um aumento de cinco vezes do valor obtido para a concentração de etanol de 0,5 mol L⁻¹, ou seja, há um maior envenenamento da superfície da Pt(540) em baixas concentrações de etanol.

5.6.6 Impacto de intermediários nas oscilações

Para saber o impacto de intermediários na reação oscilatória de oxidação de etanol, foi adicionado acetaldeído, a uma concentração final de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol. A Figura 53 mostra as voltametrias cíclicas obtidas nos planos basais de platina.

Figura 53 – Voltametrias cíclicas em Pt(100), Pt(110) e Pt(111) na presença de etanol e acetaldeído, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

A atividade catalítica, em todos os eletrodos, decresce com a adição de acetaldeído, indicando um possível bloqueio superficial, como já sugerido por Busó-Rogero et al. [20], onde os autores explicam que o acetaldeído em meio alcalino pode sofrer dimerização e adsorver na superfície, bloqueando os sítios e impedindo a oxidação de etanol.

Além disso, o perfil voltamétrico sofre alterações, o pico da varredura negativa no voltamograma da Pt(100) é maior que o pico da varredura positiva na presença de acetaldeído e o potencial de onset para Pt(111) é deslocado para um valor de $0,54 \text{ V}$.

Dentre os três eletrodos, as oscilações foram observadas apenas em Pt(100) e Pt(110). O padrão oscilatório obtido pode ser visto na Figura 54. O perfil das oscilações em Pt(110) na presença de acetaldeído é semelhante ao obtido apenas na presença de etanol. A diferença entre os dois padrões está na quantidade de ciclos, na frequência média das oscilações e na taxa de variação do potencial médio, que possuem valores maiores na presença de acetaldeído (35 ciclos; $0,2 \text{ Hz}$ e $0,22 \text{ mV s}^{-1}$). Assim, pode-se afirmar que o acetaldeído auxilia na manutenção das oscilações em Pt(110).

Já para Pt(100), observa-se mudança no perfil oscilatório com a adição de acetaldeído, as oscilações secundárias se tornam menos definidas, a quantidade de ciclos e frequência média diminuem (36 ciclos e 0,76 Hz, respectivamente), a taxa de variação do potencial médio aumenta ($-0,11 \text{ mV s}^{-1}$) e o tempo de indução aumenta. Estes resultados, juntamente com o observado na voltametria cíclica, indicam que o acetaldeído age como um bloqueador da superfície, impedindo a ocorrência de certas reações.

Figura 54 – Oscilações de potencial durante a eletro-oxidação de etanol e acetaldeído sobre Pt(100), Pt(110) e Pt(111) com uma densidade de corrente normalizada de $I_N = 0,5$. $[\text{NaOH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

5.5 Conclusão

O comportamento oscilatório emerge em Pt(100) e Pt(110), no entanto, não foi observado oscilações de potencial em Pt(111) devido à baixa histerese, ou biestabilidade. As oscilações obtidas em Pt(100) apresenta maior complexidade, já para Pt(110) as oscilações são mais simples.

As oscilações de potencial durante a eletro-oxidação de etanol sobre eletrodos de platina das séries $n(100)x(111)$, $n(110)x(111)$ e $n(110)x(100)$ seguem um padrão de oscilação. Para a série $n(100)x(111)$, o padrão oscilatório se assemelha ao obtido em Pt(100) porém, os sítios {111} fazem com que as oscilações secundárias desapareçam; para a série $n(110)x(111)$, o padrão oscilatório se assemelha ao obtido em Pt(110) e uma grande quantidade de sítios {111} impede a manutenção das oscilações; por fim, para a série $n(110)x(100)$, foi utilizado apenas a Pt(540) e seu perfil oscilatório se assemelha à Pt(110). Já para os eletrodos pertencentes à série $n(100)x(110)$, não há tendência, indicando que uma pequena variação estrutural causa um grande impacto nos parâmetros reacionais. O perfil oscilatório da Pt(210) é o mais semelhante com Pt(pc).

Com a diminuição da concentração de etanol, o perfil oscilatório para a Pt(710) e Pt(11,1,1) sofreu alterações consideráveis, indicando possíveis alterações de rotas reacionais, para as outras superfícies o perfil se manteve semelhante ao obtido para a concentração de etanol mais alta. O acetaldeído auxilia na manutenção das oscilações em Pt(110) e age como um bloqueador da superfície, impedindo a ocorrência de reações relacionadas as oscilações secundárias.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES GERAIS

6.1 Considerações Finais

No Capítulo 2 foi analisado o impacto da natureza e da concentração dos íons sobre a formação de óxidos na superfície de platina policristalina e também o impacto do tipo e da concentração dos íons sobre a cinética convencional da eletro-oxidação de etanol em meio ácido e alcalino. Notou-se que, em meio alcalino há uma menor formação de óxidos visto que os valores das cargas de oxidação são inferiores aos valores obtidos em meio ácido. A carga de óxidos acumulada na oxidação da superfície diminui com a diminuição do tamanho do cátion e os valores seguem a sequência $K^+ > Na^+ > Li^+$. A carga de óxidos é menor para o Li^+ , indicando que, na presença de $LiOH$, há um maior bloqueio superficial. Além disso, a atividade catalítica da ROE diminui com a diminuição do raio do cátion e é inversamente proporcional à concentração do cátion.

No Capítulo 3 foi desenvolvido um procedimento para estimar o TOF para o ROE utilizando as varreduras potenciodinâmicas e galvanodinâmica juntamente com os dados cronoamperométricos. De acordo com os dados obtidos, notou-se que, em meio alcalino, o valor de TOF é aproximadamente três vezes maior que em meio ácido, o que explica a diferença na corrente observada a partir dos voltamogramas nos resultados cronoamperométricos. Também foi observado que a presença de cátions Li^+ e Na^+ e do ânion SO_4^{2-} no eletrólito de suporte levam a uma redução na TOF à medida que esses íons assumem o papel de agente bloqueador e que qualquer efeito de limitação de difusão foi descartado. Os valores de corrente de morte das oscilação é governada pela adsorção de etanol.

No Capítulo 4 os perfis galvanodinâmicos e potenciodinâmicos dos estados estacionários do sistema foram comparados para auxiliar no desenvolvimento de uma metodologia para estimar a dissipação de energia química relativa de uma célula à combustível operada com etanol em meio alcalino. Como resultado, obteve-se que o valor da taxa de reação constante para adsorção de etanol (K_{ads}) é superior a $10^{-6} \text{ L s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ para ambos os meios. Além disso, o baixo valor da atividade máxima no estado estacionário é explicado com base na natureza dos cátions e na cobertura global de venenos e OH_{ads} . O cátion atua como um agente estabilizador para o camada de OH_{ads} , o que permite sua coexistência com outros venenos adsorvidos, como CO_{ads} . Além

disso, em relação a dissipação de energia, a ROE em meio alcalino dissipa mais energia dentro da faixa de potencial de zero a 0,6 V, o que é atribuído à alta frequência de *turnover* e oscilações autônomas são possíveis de ocorrer em uma célula de combustível suprida com etanol se um alto teor de potássio for usado.

No Capítulo 5 foi analisado o efeito da orientação cristalográfica das superfícies de platina no perfil oscilatório durante a eletro-oxidação de etanol em meio alcalino. Observou-se que o comportamento oscilatório emerge apenas em Pt(100) e Pt(110) e que as oscilações obtidas em Pt(100) apresenta maior complexidade, já para Pt(110) as oscilações são mais simples. De acordo com os resultados obtidos, a presença de sítios {111} na superfície faz com que as oscilações diminuam ou até desapareçam. Para a série n(100)x(110), não há tendência, indicando que uma pequena variação estrutural causa um grande impacto nos parâmetros reacionais e o perfil oscilatório da Pt(210) é o mais semelhante com Pt(pc).

6.2 Perspectivas Futuras

Em trabalhos futuros, pretende-se apresentar uma modificação no método apresentado para o cálculo de TOF em que a eficiência faradaica é distribuída entre dois produtos principais, sendo eles acetaldeído e ácido acético. Ainda, pretende-se realizar estes cálculos para os planos basais de Pt.

Além disso, experimentos para determinação da natureza dos óxidos serão realizados para verificar as diferenças observadas em meio ácido e alcalino e simulações numéricas serão feitas para verificar se as reações propostas em meio alcalino condizem com o perfil oscilatório obtido.

Referências Bibliográficas

- [1] KOPER, M.T.M; SLUYTERS, J. H. Instabilities and oscillations in simple models of electrocatalytic surface reactions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 371, p. 149-159, 1994.
- [2] FUKAMI, K. et al. General mechanism for the synchronization of electrochemical oscillations and self-organized dendrite electrodeposition of metals with ordered 2D and 3D microstructures. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 1150–1160, 2007.
- [3] BOHANNAN, E. et al. In situ electrochemical quartz crystal microbalance study of potential oscillations during the electrodeposition of Cu/Cu₂O layered nanostructures. **Langmuir**, v. 15, p. 813–818, 1999.
- [4] PEARLSTEIN, A. J.; LEE, H. P.; NOBE, K. Film formation and current oscillations in the electrodisolution of copper in acidic chloride media, **Journal of The Electrochemical Society**, v. 132, p. 2159–2165, 1985.
- [5] BASSET, M. R.; HUDSON, J. L. The oscillatory electrodisolution of copper in acidic chloride solution I. 0.1 M chloride. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 137, p. 922–932, 1990.
- [6] MATSUDA, T. New current and potential oscillations for reduction reactions on platinum electrodes in acid solutions containing high concentration hydrogen peroxide. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 144, p. 1988-1994, 1997.
- [7] DEGN, H. Theory of electrochemical oscillations. **Transaction of The Faraday Society**, v. 64, p. 1348–1358, 1967.
- [8] LEE, J. et al. On the origin of oscillations in the electrocatalytic oxidation of HCOOH on a Pt electrode modified by Bi deposition. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 501–508, 2001.
- [9] LEE, J. et al. Spatio-temporal interfacial potential patterns during the electrocatalyzed oxidation of formic acid on Bi-modified Pt. **Journal of Chemical Physics**, v. 115, p. 1485–1492, 2001.
- [10] KRAUS, M.; VIELSTICH, W. Potential oscillations during methanol oxidation at Pt-electrodes Part 1: experimental conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 399, p. 7–12, 1995.
- [11] OKAMOTO, H.; TANAKA, N.; NAITO, M. Chaotic and periodic potential oscillations in formaldehyde oxidation. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, p. 7343–7352, 1998.

- [12] KOPER, M. T. M. Oscillations and complex dynamical bifurcations in electrochemical systems, in: PRIGOGINE, I. *Advances in Chemical Physics*, v. 92. John Wiley & Sons Inc., 1996. cap 2, p. 161–298.
- [13] MOTA-LIMA, A.; GONZALEZ, E. R.; EISWIRTH, M. Complex electrooxidation of formic acid on palladium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 1208–1217, 2014.
- [14] MOTA, A.; EISWIRTH, M.; GONZALEZ, E. R. Enhanced efficiency of CO-containing hydrogen electrooxidation with autonomous oscillations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 12495–12501, 2013.
- [15] ORLIK, M. *Self-Organization in Electrochemical Systems I*. Berlin: Springer-Verlag, 1st ed, 2012.
- [16] STRASSER, P.; EISWIRTH, M.; KOPER, M. T. M. Mechanistic classification of electrochemical oscillators — an operational experimental strategy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 478, p. 50–66, 1999.
- [17] KRISCHER, K. Nonlinear Dynamics in Electrochemical Systems. In: ALKIRE, D.; KOLB, M. *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, v. 8. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2002. cap 2, p. 89-208.
- [18] KRISCHER, K.; MAZOUZ, N.; GRAUEL, P. Fronts, waves, and stationary patterns in electrochemical systems. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, p. 850–869, 2001.
- [19] KRISCHER, K. Principles of Temporal and spatial pattern formation in electrochemical systems. In: CONWAY, B. E.; BOCKRIS, J. M.; WHITE, R. E. *Modern Aspects of Electrochemistry*. New York: Plenum Press, 1999, .v. 32, p. 1.
- [20] SENSSE, A. EISWIRTH, M. Feedback loops for chaos in activator-inhibitor systems. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, p. 1–9, 2005.
- [21] FRANK, U. F. Kinetic feedback processes in physico-chemical oscillatory systems. **Faraday Symposia of the Chemical Society**, v. 9, p. 137–149, 1974.
- [22] KRISCHER, K.; VARELA, H. Oscillations and other dynamic instabilities. In: *Handbook of Fuel Cells – Fundamental Technology Applied*. 2nd ed. John Wiley & Sons, Ltd., 2010.
- [23] VIGIER, F. et al. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: Electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 563, p. 81–89, 2004.
- [24] CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B. Electrocatalytic activity of Pd, Pt, and Rh for the electro-oxidation of ethanol in alkaline electrolyte: An online DEMS study. **Electrocatalysis**, v. 3, p. 324–333, 2012.

- [25] LAI, S. C. S. et al. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction. *Catalisys Today*, v. 154, p. 92–104, 2010.
- [26] CARAVACA, A. et al. Electrochemical reforming of ethanol-water solutions for pure H₂ production in a PEM electrolysis cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 9504–9513, 2012.
- [27] WENDT, H.; GOTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível, **Quimica Nova**, v. 23, p. 538–546, 2000.
- [28] VARCOE, J. R.; SLADE, R. C. T. Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells. **Fuel Cells**, v. 5, p. 187–200, 2005.
- [29] RAO, V. et al. Investigation of the ethanol electrooxidation in alkaline membrane electrode assembly by differential electrochemical mass spectrometry. **Fuel Cells**, v. 7, p. 417–423, 2007.
- [30] ANTOLINI, E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 170, p. 1–12, 2007.
- [31] CHANG, S. C.; LEUNG, L. W. H.; WEAVER, M. J. Metal crystallinity effects in electrocatalysis as probed by real-time FTIR spectroscopy: Electrooxidation of formic acid, methanol, and ethanol on ordered low-index platinum surfaces. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 94, p. 6013–6021, 1990.
- [32] LAI, S. C. S.; KOPER, M. T. M. Electro-oxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum single-crystal electrodes. **Faraday Discussion**, v. 140, p. 399–416, 2008.
- [33] LAI, S. C. S.; KOPER, M. T. M. Ethanol electro-oxidation on platinum in alkaline media. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 10446–10456, 2009.
- [34] CAMARA, G. A.; IWASITA, T. Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, p. 315–321, 2005.
- [35] RODES, A.; PASTOR, E.; IWASITA, T. An FTIR study on the adsorption of acetate at the basal planes of platinum single-crystal electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 376 p. 109–118, 1994.
- [36] COLMATI, F. et al. Surface structure effects on the electrochemical oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes. **Faraday Discussion**, v. 140 p. 379–397, 2008.
- [37] MORIN, M. C. et al. Structural effects in electrocatalysis oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes. Effect of pH. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 283, p. 287–302, 1990.
- [38] IWASITA, T.; PASTOR, E. DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 531–537, 1994.

- [39] KWON, Y.; LAI, S. C. S.; RODRIGUES, P.; KOPER, M. T. M. Electrocatalytic oxidation of alcohols on gold in alkaline media. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 6914–6917, 2011.
- [40] SANTASALO-AARNIO, A. Comparison of methanol, ethanol and iso-propanol oxidation on Pt and Pd electrodes in alkaline media studied by HPLC. **Electrochemistry Communications**, v. 13, p. 466–469, 2011.
- [41] KIROS, Y.; SCHWARTZ, S. Long-term hydrogen oxidation catalysts in alkaline fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 87, p. 101–105, 2000.
- [42] KWAK, D. H. et al. Ultrasmall PtSn alloy catalyst for ethanol electro-oxidation reaction. **Journal of Power Sources**, v. 275, p. 557–562, 2015.
- [43] JACOB, J. M. et al. Electro-oxidation of ethanol on ternary Pt-Sn-Ce/C catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 176–184, 2015.
- [44] VIGIER, F. et al. Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 34, p. 439–446, 2004.
- [45] TREMILIOSI-FILHO, G. et al. Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 444, p. 31–39, 1998.
- [46] SIMÕES, F. C. et al. Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 167, p. 1–10, 2007.
- [47] GIZ, M. J.; CAMARA, G. A. The ethanol electrooxidation reaction at Pt (111): The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 625, p. 117–122, 2009.
- [48] SUN, S. et al. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperature and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study. **Journal of Power Sources**, v. 190, p. 2–13, 2009.
- [49] VERMA, A.; BASU, S. Direct use of alcohols and sodium borohydride as fuel in an alkaline fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 145, p. 282–285, 2005.
- [50] KOPER, M. T. M. et al. Potential oscillations and S-shaped polarization curve in the continuous electro-oxidation of CO on platinum single-crystal electrodes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 8381–8386, 2001.
- [51] NAGAO, R. **Efeito da temperatura na eletro-oxidação oscilatória de ácido fórmico sobre platina: experimentos e simulações**. 2009. 78f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2009.
- [52] CHEN, S.; SCHELL, M. Bistability and excitability in the electrochemical oxidation of ethanol. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 4773–4780, 1999.

- [53] XU, Y.; AMINI, A.; SCHELL, M. Mechanistic explanation for a subharmonic bifurcation and variations in behaviour in the voltammetric oxidations of ethanol, 1-propanol and 1-butanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 398, p. 95-104, 1995.
- [54] CHEN, S.; SCHELL, M. A comparison of multistability in the electrocatalyzed oxidations of methanol and ethanol in acid and alkaline solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 478, p. 108–117, 1999.
- [55] BOSCHETO, E. **Estudo espectroscópico *in situ* e espectrométrico on line da eletro-oxidação de álcoois simples sobre platina**. 2013. 92f. Tese (Doutorado em Física-Química) – Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2013.
- [56] BOCKRIS, J. O.; REDDY, A. K. N. *Modern Electrochemistry: An introduction to an interdisciplinary area* v. 2, 3a ed, New York: Springer US, 2015.
- [57] D. Strmcnik, K. Kodama, D. Van Der Vliet, J. Greeley, V.R. Stamenkovic, N.M. Markovic, The role of non-covalent interactions in electrocatalytic fuel-cell reactions on platinum, *Nat. Chem.* 1 (2009) 466–472. doi:10.1038/NCHEM.330.
- [58] STRMCNIK, D. et al. Effects of Li^+ , K^+ and Ba^{2+} cations on the ORR at model and high surface area Pt and Au surfaces in alkaline solutions. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, p. 2733–2736, 2011.
- [59] SITTA, E.; NAGAO, R.; VARELA, H. Impact of the alkali cation on the mechanism of the electro-oxidation of ethylene glycol on Pt. **Chemical Communications**, v. 47, p. 3775–3777, 2011.
- [60] STOFFELSMA, C. et al. Promotion of the oxidation of carbon monoxide at stepped platinum single-crystal electrodes in alkaline media by lithium and beryllium cations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, 16127–16133, 2010.
- [61] LOPES, P. P. et al. Double layer effects in electrocatalysis: The oxygen reduction reaction and ethanol oxidation reaction on Au(111), Pt(111) and Ir(111) in alkaline media containing Na and Li cations. **Catalysis Today**, v. 262, p. 41–47, 2015.
- [62] ABD-EL-LATIF, A. A. et al. Electrooxidation of ethanol at polycrystalline and platinum stepped single crystals: A study by differential electrochemical mass spectrometry. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 7951–7960, 2010.
- [63] CAMARGO, A. P. M. et al. Effect of temperature on the electro-oxidation of ethanol on platinum. **Química Nova**, v. 33, p. 2143–2147, 2010.
- [64] GOMES, J. F.; TREMILOSI-FILHO, G. Spectroscopic studies of the glycerol electro-oxidation on polycrystalline Au and Pt surfaces in acidic and alkaline media. **Electrocatalysis**, v. 2 p. 96–105, 2011.
- [65] BAGOTZKY, V. S. et al. Adsorption of anions on smooth platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 27, p. 31–46, 1970.

- [66] MARKOVIC, N. et al. The effects of anions on hydrogen electrosorption on platinum single-crystal electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 214, p. 555–566, 1986.
- [67] ATTARD, G. A. et al. Specific adsorption of perchlorate anions on Pt{hkl} single crystal electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 13689–13698, 2014.
- [68] CHIU, Y. C.; GENSHAW, M. A. A Study of anion adsorption by ellipsometry. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 73, p. 3571–3577, 1969.
- [69] HERRERO, E.; FRANASZCZUK, K.; WIECKOWSKI, A. Electrochemistry of methanol at low index crystal planes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, p. 5074–5083, 1994.
- [70] GARLYYEV, B. et al. Influence of the nature of the alkali metal cations on the electrical double layer capacitance of model Pt(111) and Au(111) electrodes. **The Journal of Physical Chemical Letters**, v. 9, p. 1927–1930, 2018.
- [71] KUTZ, R. B. Reaction pathways of ethanol electrooxidation on polycrystalline platinum catalysts in acidic electrolytes. **Journal of Catalysis**, v. 278, p. 181–188, 2011.
- [72] HITMI, H. et al. A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 407–415, 1993.
- [73] PRIETO, M. J.; TEMILIOSI-FILHO, G. The influence of acetic acid on the ethanol electrooxidation on a platinum electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 13, p. 527–529, 2011.
- [74] GUTHRIE, J. P. The aldol condensation of acetaldehyde: The equilibrium constant for the reaction and the rate constant for the hydroxide catalyzed retroaldol reaction. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 52, p. 2037–2040, 1954.
- [75] BUSÓ-ROGERO, C.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Ethanol oxidation on pt single-crystal electrodes: surface-structure effects in alkaline medium. **ChemPhysChem**, v. 15, p. 2019–2028, 2104.
- [76] BJÖRLING, A.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Electrochemical oxidation of Pt(111) vicinal surfaces: Effects of surface structure and specific anion adsorption. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 15509–15515, 2011.
- [77] SNELL, K. D.; KEENAN, A. G. Effect of anions and pH on ethanol electro-oxidation at platinum electrode. **Electrochimica Acta**, v. 27, p. 1683–1696, 1982.
- [78] FERREIRA, R. S. et al. Preliminary study of ethanol electrooxidation in the presence of sulfate on polycrystalline platinum. **Journal of Power Sources**, v. 185, p. 853–856, 2008.
- [79] IWASITA, T. et al. Vibrational spectroscopy at the electrochemical interface. **Electrochimica Acta**, v. 40, p. 53–59, 1995.

- [80] PREVIDELLO, B. A. F.; MACHADO, E. G.; VARELA, H. The effect of the alkali metal cation on the electrocatalytic oxidation of formate on platinum. **RSC Advances Communications**, v. 4, p. 15271–15275, 2014.
- [81] COLIC, V. et al. Influence of the electrolyte composition on the activity and selectivity of electrocatalytic centers. *Catalysis Today*, v. 262, p. 24–35, 2015
- [82] FANG, X. et al. An in situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution. **Journal of Power Sources**, v. 195, p. 1375–1378, 2010.
- [83] AHMED, M. et al. Methanol and formic acid electrooxidation on nafion modified Pd/Pt{111}: The role of anion specific adsorption in electrocatalytic activity. **Catalysis Today**, v. 202, p. 128–134, 2013.
- [84] BRIMAUD, S. Formic acid electrooxidation on noble metal electrodes: The role of pH , surface structure and anion adsorption and their mechanistic implication. **ChemElectroChem**, v. 1, p. 1075–1083, 2014.
- [85] JIANG, L.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R. Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 365–372, 2009.
- [86] BUSO-ROGERO, C. et al. Surface structure and anion effects in the oxidation of ethanol on platinum nanoparticles. **Journal of Material Chemistry A**, v. 1, p. 7068–7076, 2013.
- [87] WANG, Y.; ZOU, S.; CAI, W. Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt- and Pd-based catalysts: From reaction mechanisms to catalytic materials. **Catalysis**, v. 5, p. 1507–1534, 2015.
- [88] COSTENTIN, C.; DROUET, S. Turnover numbers, turnover frequencies and overpotential in molecular catalysis of electrochemical reactions. Cyclic voltammetry and preparative-scale electrolysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 11235–11242, 2017.
- [89] TATSUMI, H. et al. Alcohol oxidation at platinum-gas and platinum-liquid interfaces: The effect of platinum nanoparticle size, water coadsorption, and alcohol concentration. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, p. 7365–7371, 2017.
- [90] SAPI, A. et al. Comparing the catalytic oxidation of ethanol at the solid-gas and solid-liquid interfaces over size-controlled Pt nanoparticles: Striking differences in kinetics and mechanism. **Nano Letters**, v. 14, p. 6727–6730, 2014.
- [91] Callister Jr., W. D.; Rethwisch, D. G. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 8a ed., John Wiley & Sons Inc., 2010.
- [92] TAYLOR, H. S. A theory of the catalytic surface. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 108, p. 105–111,

1925.

- [93] CHANG, L. Y.; BARNARD, A. S.; GONTARD, L. C.; DUNIN-BORKOWSKI, R. E. Resolving the Structure of Active Sites on Platinum Catalytic Nanoparticles. **Nano Letters**, v. 10, p. 3073–3076, 2010.
- [94] O'MULLANE, A. P. From single crystal surfaces to single atoms: investigating active sites in electrocatalysis. **Nanoscale**, v. 6, p. 4012–4026, 2014.
- [95] WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst: Reaction kinetics and product yields. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 19413–19424, 2004.
- [96] SALLUM, L. F.; GONZALEZ, E. R.; FELIU, J. M. Potential oscillations during electro-oxidation of ethanol on platinum in alkaline media: The role of surface sites. **Electrochemistry Communications**, v. 72, p. 83–86, 2016.
- [97] vanden TILLAART, J. A. A.; KUSTER, B. F. M.; MARIN, G. B. Platinum particle size effect during the catalytic oxidative dehydrogenation of aqueous ethanol. **Catalysis Letters**, v. 36, p. 31–36, 1996.
- [98] SALLUM, L. F.; GONZALEZ, E. R.; MOTA-LIMA, A. Quantifying the turnover frequency for ethanol electro-oxidation on polycrystalline Pt in acid and alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v. 90, p. 26–29, 2018.
- [99] WU, J. et al. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 1735–1746, 2008.
- [100] ZENITH, F.; SKOGESTAD, S.; Control of fuel cell power output. **Journal of Process Control**, v. 17, p. 333–347, 2007.
- [101] MA, L.; CHU, D.; CHEN, R. Comparison of ethanol electro-oxidation on Pt/C and Pd/C catalysts in alkaline media. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37 p. 11185–11194, 2012.
- [102] TRIPKOVIC, A. V.; POPOVIC, K. D.; LOVIC, J. D. The influence of the oxygen-containing species on the electrooxidation of the C1-C4 alcohols at some platinum single crystal surfaces in alkaline solution. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3163–3173, 2001.
- [103] BIANCHINI, C. et al. Selective oxidation of ethanol to acetic acid in highly efficient polymer electrolyte membrane-direct ethanol fuel cells, **Electrochemistry Communications**, v. 11, p. 1077–1080, 2009.
- [104] CAMARA, G. A.; DE LIMA, R. B.; IWASITA, T. The influence of PtRu atomic composition on the yields of ethanol oxidation: A study by in situ FTIR spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 585 p. 128–131, 2005.
- [105] XU, C.; SHEN, P. K.; LIU, Y. Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts

- promoted with oxide. **Journal of Power Sources**, v. 164, p. 527–531, 2007.
- [106] MONYONCHO, E. A. Ethanol electro-oxidation on palladium revisited using polarization modulation infrared reflection absorption spectroscopy (PM-IRRAS) and density functional theory (DFT): Why is it difficult to break the C-C bond. **ACS Catalysis**, v. 6, p. 4894–4906, 2016.
- [107] CHEN, L., et al. Improved ethanol electrooxidation performance by shortening Pd-Ni active site distance in Pd-Ni-P nanocatalysts. *Nature Communications*, v. 8, p. 1–9, 2010.
- [108] YUAN, Q. et al. Seed displacement, epitaxial synthesis of Rh/Pt bimetallic ultrathin nanowires for highly selective oxidizing ethanol to CO₂. **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 2395–2402, 2010.
- [109] FREITAS, R. G.; PEREIRA, E. C.; CHRISTENSEN, P. A. The selective oxidation of ethanol to CO₂ at Ptpc/Ir/Pt metallic multilayer nanostructured electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 13, p. 1147–1150, 2011.
- [110] ALVARENGA, G. M.; COUTINHO, I. B.; VILLULLAS, H. M. Enhancement of ethanol oxidation on Pd nanoparticles supported on carbon-antimony tin oxide hybrids unveils the relevance of electronic effects. **Journal of Catalysis**, v. 348, p. 1–8, 2107.
- [111] TARNOWSKI, D. J.; KORZENIEWSKI, C. Effects of surface step density on the electrochemical oxidation of ethanol to acetic acid. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 253–258, 1997.
- [112] FERRE-VILAPLANA, A. et al. Cleavage of the C–C bond in the ethanol oxidation reaction on platinum. Insight from experiments and calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 11590–11597, 2016.
- [113] RIEGER, P. H. *Electrochemistry*, 2nd ed. Netherlands: Springer, 2013. cap. 5, p. 247–314.
- [114] XIA, X. H.; LIESS, H. D.; IWASITA, T. Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 437, p. 233–240, 1997.
- [115] ZHANG, J.; FEHRIBACH, J. D.; DATTA, R. Mechanistic and bifurcation analysis of anode potential oscillations in PEMFCs with CO in anode feed. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, p. A689–A697, 2004.
- [116] MOTA, A.; GONZALEZ, E. R. Enhanced efficiency with autonomous oscillations: challenges for DAFC. **ECS Transactions**, v. 58, p. 1879–1884, 2013.
- [117] M.V.F. Delmonde, L.F. Sallum, N. Perini, E.R. Gonzalez, R. Schlögl, H. Varela, Electrocatalytic Efficiency of the Oxidation of Small Organic Molecules under Oscillatory Regime. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 22365–22374, 2016.
- [118] ORTZ, J. M. et al. Electrochemical oxidation of ethylene glycol on Pt single crystal

- electrodes with basal orientations in acidic medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 290, p. 119–133, 1990.
- [119] RASPEL, F.; EISWIRTH, M. Current oscillations in the electrochemical oxidation of formic acid at Pt single crystal surfaces. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 7613–7618, 1994.
- [120] BALDAUF, M.; KOLB, D. M. Formic acid oxidation on ultrathin Pd films on Au(hkl) and Pt(hkl) electrodes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 11375–11381, 1996.
- [121] STRASSER, P. Oscillatory instabilities during formic acid oxidation on Pt(100), Pt(110) and Pt(111) under potentiostatic control. I. Experimental. **The Journal of Chemical Physics**, v. 107, p. 979–990, 1997.
- [122] GOMES, J. F. et al. Ethanol electro-oxidation over Pt (hkl): Comparative study on the reaction intermediates probed by FTIR and SFG spectroscopies. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 6899–6905, 2008.
- [123] GOMES, J. F.; BUSSON, B.; TADJEDDINE, A. SFG study of the ethanol in an acidic medium–Pt(110) interface: Effects of the alcohol concentration. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 5508–5514, 2006.
- [124] STRASSER, P. et al. Oscillatory instabilities during formic acid oxidation on Pt(100), Pt(110) and Pt(111) under potentiostatic control. I. Experimental. **The Journal of Chemical Physics**, v. 107, p. 979–990, 1997.
- [125] BUSÓ-ROGERO, C. et al. Ethanol oxidation on shape-controlled platinum nanoparticles at different pHs: A combined in situ IR spectroscopy and online mass spectrometry study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 763, p. 116–124, 2016.