UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ELETRCATÁLISE EM REGIME OSCILATÓRIO:

ELETRO-OXIDAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS
PEQUENAS EM ELETRODOS BIMETÁLICOS DE PLATINA

Nickson Perini

Prof. Dr. Hamilton Varela (Orientador)

São Carlos, Fevereiro de 2015

Nickson Perini

ELETRCATÁLISE EM REGIME OSCILATÓRIO:

ELETRO-OXIDAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS PEQUENAS EM BIMETÁLICOS DE PLATINA

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

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

São Carlos, Fevereiro de 2015

Este trabalho é dedicado: aos meus pais, Neivaldo Perini e Marli Nazário Perini, pela formação de vida; a memória de meu irmão Marcio Perini (11.11.1979 – 11.01.1998) ao meu irmão casula Neimar Perini, e minha esposa Kachtia A. Agnello Perini pelo amor e apoio incondicional.

Agradecimentos

A minha família: meu pais Neivaldo Perini e Marli Nazario Perini, irmãos Marcio Perini e Neimar Perini pela educação e suporte em todos os momentos da minha vida.

Ao Prof. Hamilton Varela pela oportunidade, confiança e excelente orientação.

Aos membros do Grupo de Eletroquímica, especialmente ao Prof. Elton Sitta, Eduardo, Bruno Batista, Melke, Raphael Nagao, Emerson, Marcelo, Murilo, Prof. Cristiane, Bruno, Graziela, Jéssica, Loriz, Pietro, Flavio Koxó, Gabriel, Paulo e Debora pelas boas discussões científicas e assuntos aleatórios de sexta-feira a tarde. As minhas conterrâneas Patrícia e Milena. Ao Mauro, Jonas e, especialmente, ao Valdecir, sempre disposto a ajudar à todos com bons conselhos durante às praticas experimentais e discussões científicas.

Aos meus amigos do Espírito Santo, Eric, Vinicius Celante, Adilson, Ricardo Lerbach, Ricardo Tom, Pedro, Leandro, Hans, Prof. Marcos B.J.G. Freitas, Prof. Maria de Fátima, Prof. Eustáquio e Prof. Wanderson Romão.

A minha esposa Kachtia A. Agnello Perini pelo incentivo, compreensão, companheirismo e amor.

Ao Instituto de Química de São Carlos – IQSC/USP e todos os funcionários.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Perini, N. Eletrocatalise em Regime Oscilatório: Eletro-oxidação de Ácido Fórmico em Eletrodos Bimetálicos de Platina. 2015. Tese de Doutorado. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

A auto-organização é uma das principais características de sistemas naturais. Os fenômenos auto-organizados podem emergir em sistemas suficientemente afastados do equilíbrio termodinâmico. A não-linearidade intrínseca aos sistemas eletroquímicos, permite inúmeros exemplos de comportamento complexo, sendo, grande parte, em eletrocatalise. Apesar do considerável progresso no entendimento dos aspectos mecanísticos da eletro-oxidação oscilatória de moléculas orgânicas pequenas, aparentemente não existe nenhum estudo sistemático do impacto de modificadores superficiais na dinâmica oscilatória. Nesta tese de doutorado, a eletro-oxidação oscilatória do ácido fórmico em bimetálicos de platina, com estanho ou bismuto, é comparada com aquela obtida em platina policristalina. A modificação da superfície afeta drasticamente a dinâmica oscilatória. As oscilações auto-organizadas de potencial foram usadas como sonda para a atividade eletrocatalítica dos eletrodos bimetálicos de platina. Em intermetálicos ordenados de platina e estanho, a velocidade de envenenamento diminui significativamente, o que retarda a desativação da superfície e promove oscilações de longa duração, sem precedentes, com estabilização de mais de 2200 ciclos. Isto corresponde a 30-40 vezes mais estável com relação ao eletrodo de platina. A presença de estanho na superfície do eletrodo tem grande impacto na produção de CO_2 , como observado em experimentos, modelagem e simulações numéricas, com aumento na velocidade das etapas produtoras de CO_2 . Com as informações adicionais obtidas em regime oscilatório, frente os experimentos em estado estacionário, foi possível estimar o efeito catalítico dos modificadores como estanho ou bismuto em eletrodos de platina, bem como, alguns aspectos mecanísticos da eletro-oxidação de formaldeído, ácido fórmico, metanol e etanol.

ABSTRACT

Perini, N. Electrocatalysis under Oscillatory Regime: Electro-oxidation of Formic Acid on Bimetallic Platinum Electrodes. 2015. Doctoral Thesis. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

The self-organization is one of the most important features of nature. The self-organization phenomenon can emerge in sufficiently far from thermodynamic equilibrium systems. The non-linearity laws of the electrochemistry systems, allows several examples of complex behavior, most of them in electrocatalysis. Despite the considerable progress in understanding of the mechanistic aspects of the oscillatory electro-oxidation of C1 molecules, there is a apparently no systematic studies concerning the impact of surfaces modifiers on the oscillations dynamics. In this doctoral thesis the electro-oxidation of formic acid on platinum bimetallic electrodes, with tin and bismuth, was compared to that observed on polycrystalline platinum electrodes. Overall, the obtained results were very reproducible, robust and allowed a detailed analysis on the correlation between the catalytic activity and the oscillation dynamics. The modified surfaces promote drastic effect on the oscillatory dynamics. The self-organized oscillations were used as a probe to the electrocatalytic activity of bimetallic electrodes. In ordered intermetallic electrodes of the platinum and tin, the rate of surface poisoning significantly decrease, which slow the surface deactivation and promotes long-lasting oscillations, unprecedented stabilization of more than 2200 oscillatory cycles. This corresponds to 30-40 fold stabilization with respect to the behavior of platinum electrodes. The adsorbed tin affects the reaction pathways that produce CO₂, as observed in experiments, modeling and numerical simulations. Further information obtained in oscillatory regime permitted the estimative of the catalytic effect of the surface modifiers, such as tin and bismuth, and some mechanistic aspects of the electro-oxidation of formaldehyde, formic acid, methanol and ethanol.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Esquema do mecanismo da eletro-oxidação do ácido fórmico em platina para todos os valores de pH. 19
- Figura 2 - Circuito equivalente representativo do sistema eletroquímico, que consiste na fonte de potencial externo, U e todas as resistências do sistema somadas no equivalente ôhmico R_s , que corresponde ao circuito linear 1 em série com o circuito 2 da interface eletrodo/solução, na qual o potencial da interface, φ , é diferente do potencial externo aplicado devido a queda ôhmica: $\varphi = (U - I)R_s$, em que I corresponde ao somatório das correntes capacitiva, I_c , e faradáica, I_f , e Z_f e C_{dl} aos processos faradáicos e capacitivos da dupla camada, respectivamente. 25
- Figura 3- (a) Ilustração do perfil da $I(\varphi)$ para um sistema do tipo N-NDR (linha azul) e para as load lines correspondente as resistências $R_{s,1}$ e $R_{s,2}$ (linhas vermelhas tracejadas) com $R_{s,2} > R_{s,1}$. Os pontos indicam as intersecções das load lines com a curva de $I(\varphi)$. (b) curva n no modo potencioestático, baixa resistência, todos os pontos são estáveis. No modo galvanostático a região da ndr é instável e não acessível. 27
- Figura 4- Representação esquemática da interação dos ciclos de retroalimentação positiva e negativa. 30
- Figura 5 - Perfil voltamétrico para o eletrodo intermetálico de Pt policristalina (a) e para o eletrodo de PtSn (b), em eletrólito de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 25°C 40
- Figura 6- Representação esquemática do acoplamento entre a célula eletroquímica e o espectrômetro de massas. (1) Eletrodo de trabalho, (2) contato de ouro do eletrodo de trabalho, (3) contra eletrodo, (4) eletrodo de referência, (5) fluxo de gás, (6) fluxo de água com temperatura controlada. (a) controle eletrônico do espectrômetro de massas, (b) quadrupolo e detector, (c1 e c2) câmara principal e pré-câmara, (d1 e d2) bomba turbo molecular, (e) bomba mecânica e (f) conector e válvula do sistema de vácuo. Imagem R. Nagao [96]. 41
- Figura 7 - Voltamograma cíclico para a platina (linha preta) e Pt_3Sn (linha vermelha) em (a) e (b) solução aquosa de $0,1 \text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$, velocidade de varredura de $0,05 \text{ V s}^{-1}$, e (c) primeiro ciclo após adição ácido fórmico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em potencial controlado em $0,07 \text{ V}$, velocidade de varredura de $0,005 \text{ V s}^{-1}$ e temperatura de 25°C 45
- Figura 8 - Séries temporais durante a eletro-oxidação de ácido fórmico em superfícies de (a) Pt_3Sn e em (b) Pt pura. $[H_2SO_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[HCOOH] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Temperatura de 25°C 47
- Figura 9- Perfis de dU/dt versus U e de U versus t para Pt_3Sn (linhas vermelhas) e para Pt (linhas pretas), em diferentes correntes aplicadas. Intervalos das series usadas são mostrados nos painéis de (a1)-(d1). Dados extraídos da Figura 8. 49
- Figura 10 - Voltametria cíclica para o intermetálico $PtSn$ com acréscimo de $0,05 \text{ V}$ a cada ciclo, ao vértice máximo, até o limite de $1,0 \text{ V}$. (b) densidade de carga para o processo de redução para cada ciclo em função do potencial. 51

Figura 11 - Perfil da voltametria linear, $0,05 \text{ V s}^{-1}$, para os eletrodos de PtSn (linha vermelha) e Pt (linha preta) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (linha pontilhada) e após a adição de ácido fórmico (linha contínua) na concentração final de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Temperatura de 25°C	53
Figura 12 - Séries temporais de potencial para a eletro-oxidação do ácido fórmico em eletrodos de PtSn, em diferentes correntes aplicadas. Em eletrólitos de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e HCOOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 25°C	53
Figura 13 - Séries temporais de potencial completas obtidas durante a eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos de PtSn em diferentes densidades de correntes.	54
Figura 14 - Evolução temporal das oscilações de potencial com $j = 0,28 \text{ mA cm}^{-2}$ (a). Atratores 2D reconstruídos com tempo de atraso de $0,96 \text{ s}$ (b). Evolução temporal da frequência de oscilação (c). Condições experimentais da Figura 11.	55
Figura 15 - Valores de dU/dt para a eletro-oxidação oscilatória de ácido fórmico em intermetálicos de PtSn, correspondentes à região estável de oscilação e a frequência média de oscilação. Dados extraídos da Figura 12.	57
Figura 16 - Séries temporais de potencial experimental (a) e simuladas (b) para a eletro-oxidação oscilatória de ácido fórmico em eletrodos de PtSn (linha vermelha) e Pt (linha preta). Corrente aplicada de $0,10 \text{ mA}$. Condições experimentais como mostradas na Figura 12.	62
Figura 17 - Frequência média para as séries temporais obtidas para a eletro-oxidação de ácido fórmico, experimentais e simuladas, em diferentes densidades de corrente em eletrodos de (a) PtSn e (b) Pt. Condições experimentais da Figura 7.	63
Figura 18 - Simulação da evolução temporal do potencial do eletrodo e recobrimento de adsorbatos em eletrodos intermetálicos de PtSn em (a) 5 , (b) 25 , (c) 50 , e (d) $90 \mu\text{A cm}^{-2}$, e em Pt em (e) 5 , (f) 25 , (g) 100 , e (h) $200 \mu\text{A cm}^{-2}$. As cores correspondem ao potencial (azul), recobrimento de CO_{ad} (laranja), HCOO_{ad} (vermelho), $\text{OH}_{\text{ad,Pt}}$ em platina (preto) e em estanho (cinza).	64
Figura 19 - Série temporal simulada para eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos intermetálicos de PtSn com densidade de corrente aplicada de $0,6 \text{ mA cm}^{-2}$, incluindo as oscilações de recobrimento superficial de HCOO_{ad} (linha vermelha), CO_{ad} linear (linha laranja), $\text{OH}_{\text{ad,Sn}}$ (linha cinza), $\text{OH}_{\text{ad,Pt}}$ (linha tracejada preta) e sítios livres de platina (linha verde).	67
Figura 20 – (a) Voltametria cíclica em eletrodos de platina para a eletro-oxidação do ácido fórmico, $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, (b) destaque para a região de baixo potencial. Eletrólito de H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 25°C	70
Figura 21 - Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura para a eletro-oxidação de ácido fórmico, $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, em eletrodo de PtSn_{ad} com $\theta_{\text{Sn}} \approx 0,64$ (linha inteira) e em eletrodo de platina (linha pontilhada), somente a varredura positiva, em eletrólito de H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 25°C	73
Figura 22 - Voltametria cíclica da eletro-oxidação de ácido fórmico, $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ em PtSn_{ad} e densidade de corrente obtidas após 60 s em crono-amporometrias a cada 50 mV , entre $0,05 \text{ V}$ a $0,60 \text{ V}$, em eletrólito de H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 25°C	74

Figura 23 - Série de potencial obtidas durante a eletro-oxidação de ácido fórmico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em Pt (linha preta) e PtSn_{ad} (linha vermelha) em solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Sn_{upd} a $0,30 \text{ V}$ por 600 s , $\theta_{\text{Sn}} \approx 0,64$	75
Figura 24 - (a) e (b) Séries temporais de potencial com diferentes densidades de corrente e (c) voltamogramas cíclicos anterior a cada série temporal obtida durante a eletro-oxidação do ácido fórmico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em PtSn_{ad} . Eletrólito $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Sn_{upd} a $0,30 \text{ V}$ por 600 s , $\theta_{\text{Sn}} \approx 0,64$	76
Figura 25 - Perfis de dU/dt em eletrodos de PtSn_{ad} (pontos vermelhos) e em eletrodos de Pt (pontos pretos), em diferentes correntes aplicadas. Dados extraídos da Figura 23.....	77
Figura 26 - (a) Série temporal de potencial obtida durante a eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodo de platina e (b) curvas de dU/dt vs. U para cada ciclo da série. Dados extraídos na Figura 23.....	79
Figura 27 - (a) Série temporal de potencial obtida durante a eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodo de PtSn_{ad} e (b) curvas de dU/dt vs. U para cada ciclo da série. Dados extraídos da Figura 23.....	79
Figura 28 - Valores de dU/dt para eletro-oxidação oscilatória de ácido fórmico em eletrodos de platina, (a) correspondentes ao primeiro ciclo e a frequência média de oscilação, (b) variação dos valores de dU/dt do primeiro ao décimo ciclo em função da densidade de corrente.....	81
Figura 29 - Valores de dU/dt para eletro-oxidação oscilatória de ácido fórmico em PtSn_{ad} , correspondentes a região estável de oscilação e a frequência média de oscilação, com $\theta_{\text{Sn}} \approx 0,64$. Dados extraídos da Figura 24.....	83
Figura 30 - (a) Perfil voltamétrico da eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos de PtSn_{ad} e eletrólitos de H_2SO_4 (linha preta) ou HClO_4 (linha vermelha). (b) Séries temporais de potencial obtidas em valores próximos de densidade de corrente de $3,9 \text{ mA cm}^{-2}$ (pontos verdes). Sn_{upd} a $0,60 \text{ V}$ por 600 s , θ_{Sn} em H_2SO_4 e $\theta_{\text{Sn}} 0,83$ em HClO_4	84
Figura 31 - Série temporal de potencial (acima) e a densidade de corrente iônica para o fragmento com $m/z = 44$ (inferior) durante a eletro-oxidação do ácido fórmico em eletrodo de PtSn_{ad} com $\theta_{\text{Sn}} = 0,77$ (a) e platina não modificada (b). $[\text{HCOOH}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 25°C	87
Figura 32 - Série temporal de potencial (acima) e a densidade de corrente iônica para o fragmento com $m/z = 44$ (inferior) durante a eletro-oxidação do ácido fórmico em eletrodo de PtSn_{ad} com $\theta_{\text{Sn}} = 0,77$ (a) e platina não modificada (b). $[\text{HCOOH}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 25°C	88
Figura 33 - Série temporal de potencial (acima) e a densidade de corrente iônica para o fragmento com $m/z = 44$ (inferior) durante a eletro-oxidação do ácido fórmico em eletrodo de PtSn_{ad} com $\theta_{\text{Sn}} = 0,77$ (a) e platina não modificada (b). $[\text{HCOOH}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 25°C	89
Figura 34 - Série temporal de potencial (acima) e a densidade de corrente iônica para o fragmento com $m/z = 44$ (inferior) durante a eletro-oxidação do ácido fórmico em eletrodo de PtSn_{ad} com $\theta_{\text{Sn}} = 0,77$ (a) e platina não modificada (b). $[\text{HCOOH}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 25°C	89

Figura 35 - Número médio de elétrons, $K^* = Q_f/Q_i$, calculado para as séries temporais de potencial obtidas durante a eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos de Pt e PtSn_{ad} em diferentes densidades de corrente aplicada. [HCOOH] = 1 mol L⁻¹, [H₂SO₄] = 0,5 mol L⁻¹ e temperatura de 25 °C. 90

Figura 36 - Série temporal simulada para eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos de platina com densidade de corrente aplicada de 0,30 mA cm⁻², incluindo as oscilações de recobrimento superficial de HCOO_{ad} (linha vermelha), CO_{ad} linear (linha laranja), OH_{ad,Sn} (linha cinza), OH_{ad,Pt} (linha preta) e sítios livres de platina (linha verde). Abaixo são relacionados as correntes faradáica total e iônica relativa as etapas de produção de CO₂. 92

Figura 37 - Série temporal simulada para eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos de Pt com densidade de corrente aplicada de 1,0 mA cm⁻², incluindo as oscilações de recobrimento superficial de HCOO_{ad} (linha vermelha), CO_{ad} linear (linha laranja), OH_{ad,Sn} (linha cinza), OH_{ad,Pt} (linha preta) e sítios livres de platina (linha verde). Abaixo são relacionados as correntes faradáica total e iônica relativa as etapas de produção de CO₂. 94

Figura 38 - Série temporal simulada para eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos de PtSn_{ad} com densidade de corrente aplicada de 0,3 mA cm⁻², incluindo as oscilações de recobrimento superficial de HCOO_{ad} (linha vermelha), CO_{ad}, linear (linha laranja), OH_{ad,Sn} (linha cinza), OH_{ad,Pt} (linha tracejada preta) e sítios livres de platina (linha verde). Abaixo são relacionados às correntes faradáica total e iônica relativa às etapas de produção de CO₂. 95

Figura 39 - Série temporal simulada para eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos de PtSn_{ad} com densidade de corrente aplicada de 0,6 mA cm⁻², incluindo as oscilações de recobrimento superficial de HCOO_{ad} (linha vermelha), CO_{ad}, linear (linha laranja), OH_{ad,Sn} (linha cinza), OH_{ad,Pt} (linha tracejada preta) e sítios livres de platina (linha verde). Abaixo são relacionados às correntes faradáica total e iônica relativa às etapas de produção de CO₂. 96

Figura 40 - Série temporal simulada para eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos intermetálicos de PtSn com densidade de corrente aplicada de 0,8 mA cm⁻², incluindo as oscilações de recobrimento superficial de HCOO_{ad} (linha vermelha), CO_{ad}, linear (linha laranja), OH_{ad,Sn} (linha cinza), OH_{ad,Pt} (linha tracejada preta) e sítios livres de platina (linha verde). Abaixo são relacionados às correntes faradáica total e iônica relativa às etapas de produção de CO₂. 97

Figura 41 – Perfil voltamétrico para a eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos de platina (linha preta), PtSn_{ad} (linha vermelha) e PtBi_{ad} (linha azul). (a) Correntes não normalizadas, experimentos executados no mesmo eletrodo de platina e (b) correntes normalizadas pela área de platina em cada caso. Velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, eletrólito de H₂SO₄ 0,50 mol L⁻¹ e ácido fórmico 0,50 mol L⁻¹ e temperatura de 25 °C. 102

Figura 42 – Séries temporais obtidas durante a eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos de platina, PtSn_{ad} e PtBi_{ad}, com valores próximos de densidade de corrente aplicada. Eletrólito de H₂SO₄ 0,50 mol L⁻¹ e ácido fórmico 0,50 mol L⁻¹ e temperatura de 25 °C. 103

Figura 43 - (a) voltamograma cíclico da platina em solução 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (linha vermelha) e (b) perfil após a deposição de uma monocamada de bismuto em potencial de 0,30 V (linha azul). (c) monocamada de bismuto submetida a sucessivos ciclos até 1,0 V. Velocidade de varredura 0,02 V s⁻¹. 105

- Figura 44 - Sentido positivo de varredura do voltamograma cíclico da platina em solução 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (linha vermelha) e perfil uma monocamada de bismuto (linha preta). Destaque para a deconvolução dos picos da curva resultante da subtração entre a Pt e PtBi_{ad}. Velocidade de varredura 0,02 V s⁻¹. 106
- Figura 45 - Voltametria cíclica da Pt (linha preta) e PtSn_{ad} (linha vermelha) em solução 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 0,5 mol L⁻¹ de formaldeído. Sn upd com (a) $\theta_{Sn} \approx 0,9$, velocidade de varredura de 20 mVs⁻¹ e (b) $\theta_{Sn} \approx 0,5$, velocidade de varredura de 100 mVs⁻¹. 110
- Figura 46 - Voltametria cíclica de platina (linha preta) e PtSn_{ad} (linha vermelha) em solução 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 0,5 mol L⁻¹ de (a) ácido fórmico e (b) metanol. Sn upd com $\theta_{Sn} \approx 0,9$. Velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ e temperatura de 25 °C. 111
- Figura 47 - Voltametria cíclica da Pt (linha preta) e PtSn_{ad} (linha vermelha) em solução 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 0,5 mol L⁻¹ de etanol. Sn upd com (a) $\theta_{Sn} \approx 0,6$. Velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ e temperatura de 25 °C. 113
- Figura 48 - Séries de potencial obtidas durante a eletro-oxidação do formaldeído (0,5 mol L⁻¹) em platina (linha preta) e PtSn_{ad} (linha vermelha) em solução 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Sn upd com $\theta_{Sn} \approx 0,5$ e temperatura de 25 °C. 113
- Figura 49 - Séries de potencial obtidas durante a eletro-oxidação de metanol (0,5 mol L⁻¹) em eletrodos de platina (linha preta) e PtSn_{ad} (linha vermelha) em solução 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Sn upd com $\theta_{Sn} \approx 0,5$ e corrente aplicada de 0,10 mA. 114
- Figura 50 - Séries de potencial obtidas durante a eletro-oxidação de etanol (0,5 mol L⁻¹) em eletrodos de platina (linha preta) e PtSn_{ad} (linha vermelha) em solução 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Sn upd com $\theta_{Sn} \approx 0,6$. Nas densidades de corrente aplicada de 0,64 mA cm⁻² e 0,67 mA cm⁻² em platina e PtSn_{ad}, respectivamente. 116
- Figura 51 - Primeiro e segundo ciclos do stripping de CO executado em eletrodo de platina (a) e eletrodo modificado com estanho (b). A área hachurada corresponde a integral da subtração entre o primeiro e segundo ciclo em cada caso. Somente a área delimitada pela linha vermelha foi contabilizada para a integração das correntes de oxidação de CO. A área delimitada pela linha preta corresponde a área não acessível ao CO [140]. No interior da figura a corrente iônica do fragmento com m/z = 44. 133

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Parâmetros a_i (em V^{-1}) e E_i (em V) usados nas simulações numéricas da eletro-oxidação oscilatória do ácido fórmico em eletrodos de platina e intermetálicos de PtSn.....	62
Tabela 2 - Parâmetros a_i (em V^{-1}) e E_i (em V) usados nas simulações no modelo revisado da eletro-oxidação oscilatória do ácido fórmico em eletrodos intermetálicos de PtSn. A terceira via corresponde aos parâmetros a_{14} e E_{14}	68
Tabela 3 - Parâmetros a_i (em V^{-1}) e E_i (em V) usados nas simulações no modelo revisado da eletro-oxidação oscilatória do ácido fórmico em eletrodos de platina modificados com ad-átomos de estanho. A terceira via corresponde aos parâmetros a_{14} e E_{14}	97
Tabela 4 - Cargas faradáica e iônica calculadas durante o stripping de CO, em eletrodos de platina e PtSn _{ad}	135

SUMÁRIO

1 Introdução	17
1.1 Motivação.....	17
1.2 Aspectos Fundamentais da Eletro-oxidação do Ácido Fórmico em Platina	18
1.3 Do impacto da modificação superficial na eletrocatalise do ácido fórmico	21
1.4 Instabilidades Dinâmicas em Sistemas Eletroquímicos	23
1.5 Osciladores Eletroquímicos do tipo HN-NDR.....	25
1.6 Eletro-oxidação Oscilatória de Ácido Fórmico.....	32
2 Objetivos.....	35
3 Materiais e Métodos	38
3.1 Limpeza das Células Eletroquímicas e Vidrarias.....	38
3.2 Deposição em regime de subtensão: Eletrodos, Soluções e Métodos.....	38
3.3 Intermetálicos Ordenados de Pt-Sn.....	39
3.4 Detalhes experimentais e configuração do DEMS.....	41
4 Resultados e Discussão.....	43
4.1 Eletro-oxidação de Ácido Fórmico em Intermetálicos Ordenados de Platina e Estanho.....	44
4.1.1 Avaliação da Velocidade de Envenenamento em Eletrodos Intermetálicos Ordenados	45
4.1.2 Oscilações de Longa Duração em Eletrodos Intermetálicos de Platina e Estanho ...	51
4.2 Formulação do Modelo e Simulações Numéricas.....	59
4.2.1 Simulações Numéricas: Intermetálicos PtSn	62
4.2.2 Modelo da Eletro-oxidação de Ácido Fórmico Revisto	67
4.3 Eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos de PtSn _{ad}	70
4.3.1 Regime Estacionário: Voltametria Cíclica e Crono-amperometria	70
4.3.2 Regime Oscilatório	75
4.4 Eletro-oxidação oscilatória de ácido fórmico em eletrodo poroso de platina modificado com estanho: Análise de DEMS <i>on line</i>	86

4.4.1 DEMS - Experimentos	86
4.4.2 DEMS - Simulações Numéricas para Superfícies modificadas PtSnad	92
4.5 Eletro-oxidação Oscilatória de Moléculas Orgânicas Pequenas em Eletrodos de Platina Modificada com Estanho e Bismuto: Da Normalização pela área ativa à Considerações Mecanísticas	100
4.5.1 Estudo do efeito catalítico de estanho e bismuto como modificadores superficiais	101
4.5.2 Análise do impacto do estanho como modificador superficial no mecanismo de eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas	109
5 Conclusões	117
6 Referências	120
Anexo.....	131

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

A eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas em superfícies de platina tem um papel fundamental em eletrocatalise, principalmente no caso de moléculas C1 como metanol, ácido fórmico e formaldeído que possuem uma estrutura molecular simples, sendo, portanto, moléculas modelos em eletrocatalise. O estudo da eletrocatalise geralmente é pautado nos conceitos de equilíbrio e estado estacionário dos sistemas eletroquímicos. O objetivo desta tese é estudar a eletrocatalise da oxidação de moléculas orgânicas pequenas sobre superfícies modificadas de platina em regime oscilatório. Além do caráter fundamental do estudo, com robustez para testar mecanismos de reação por meio de modelagem e simulações numéricas, o estudo da eletrocatalise em sistemas muito afastados do estado de equilíbrio termodinâmico pode fornecer informações para as condições ótimas de operação de um dispositivo de conversão de energia como células a combustível. A eletro-oxidação em regime oscilatório pode favorecer os processos de interface onde a adsorção, reação e dessorção requerem condições ótimas de recobrimento dos adsorbatos e sítios livres. Em regime estacionário, as correntes de oxidação são proporcionais a $(1 - \theta)^2$, assim, dependem da disponibilidade de sítios ativos vizinhos. Por outro lado, em sistemas dinâmicos não lineares, o fenômeno da auto-organização pode disponibilizar periodicamente sítios ativos para a reação de eletro-oxidação, podendo, dentre outras coisas, retardar o envenenamento da superfície.

1.2 ASPECTOS FUNDAMENTAIS DA ELETRO-OXIDAÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO EM PLATINA

A eletro-oxidação de ácido fórmico ocorre por uma sequência de etapas elementares envolvendo a adsorção da molécula seguida de reação química e/ou eletroquímica, formando intermediários adsorvidos e produtos reacionais estáveis. O mecanismo dual, [1–3] foi, durante muito tempo, o mais aceito. Este consiste na via direta de oxidação para formação de CO_2 , por meio de um intermediário ativo adsorvido, rapidamente convertendo HCOOH em CO_2 . A via indireta consiste na desidrogenação de HCOOH formando CO_{ad} e inibe a reação em baixos valores de potencial. [4] Por muitos anos acreditava-se que o formiato adsorvido em ponte, HCOO_{ad} , era o intermediário ativo da via direta, contribuindo com a maior parte da corrente de oxidação do ácido fórmico. [5–9] Atualmente há evidências de que a espécie HCOO_{ad} contribui apenas com uma pequena parte das correntes de oxidação. Em modo potencioestático, a 0,60 V, o formiato adsorvido contribui no máximo com 25% da corrente de oxidação de ácido fórmico, [10,11] e, em alguns casos, dependendo das condições experimentais, dificilmente sofre oxidação para CO_2 . [12] Como a oxidação de CO_{ad} contribui somente em 0,1% em 0,6 V e 0,01% em 0,5 V, [10] deve existir outro candidato que contribui para a totalidade da corrente de oxidação de ácido fórmico. Desta forma, o papel do formiato adsorvido, HCOO_{ad} está sob discussão quanto a ser um intermediário ou veneno da eletro-oxidação do ácido fórmico.

Em estudos recentes, Joo *et al.* e Brimaud *et al.* exploraram a dependência da eletro-oxidação do ácido fórmico com o pH, e verificaram, de forma independente, que as correntes de oxidação aumentam com o pH, atingindo um máximo em valores de pH próximos ao valor de pKa do ácido fórmico, sendo um forte indício de que o íon formiato, HCOO^- , proveniente do equilíbrio ácido/base do ácido fórmico da solução, atua como principal pré-adsorbato na eletro-oxidação do ácido fórmico. [13,14] Além de CO_{ad} e HCOO_{ad} , os experimentos com espectroscopia no infravermelho não fornecem nenhum indício de outras espécies adsorvidas. [12] Isto pode ser explicado por um intermediário adsorvido com tempo de vida curto, ou pela oxidação direta do íon formiato com sítios livres de platina. A Figura 1 apresenta um resumo esquemático da proposta atual para o mecanismo de eletro-oxidação do ácido fórmico. [12]

Figura 1 - Esquema do mecanismo da eletro-oxidação do ácido fórmico em platina para todos os valores de pH.

O perfil voltamétrico do ácido fórmico em platina foi por diversas vezes monitorado por espectroscopia no infravermelho. [5,8,15–18] Em baixos potenciais o θ_{CO} é predominante, com cobertura estimada de 0,52, calculado pelo *stripping* dos resíduos de ácido fórmico em platina e tendo como referência uma monocamada de CO_{ad}, a partir do CO dissolvido na solução. [19] O valor da cobertura de CO_{ad}, naturalmente deve variar de acordo com a disponibilidade de ácido fórmico na solução, ou seja, um aumento da concentração do orgânico deve favorecer a adsorção dos intermediários adsorvidos. O recobrimento de CO_{ad} se mantém constante até valores de potencial próximos de 0,6 V, onde a velocidade de oxidação supera a velocidade de adsorção. Neste potencial pode ocorrer a formação de espécies oxigenadas, a partir da oxidação da água. As mudanças no recobrimento de CO em função do tempo podem ser descritas como a diferença entre as velocidades de formação de CO_{ad}, r_1 , e sua oxidação, r_2 ,

$$\frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} = r_1 - r_2 = k_1 \theta_{\text{HCOOH}} \theta_{\text{vPt}} - k_2 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{OH}}, \quad (1),$$

em que k_1 é a constante de velocidade da reação de desidratação do ácido fórmico, a partir de um adsorbato molecular do HCOOH precursor do CO_{ad} e k_2 é a constante de velocidade da oxidação do CO_{ad} para CO₂. No estado estacionário, a equação 1 é igual a zero, ou seja, o θ_{CO} não muda com o tempo, bem como a produção de CO₂. As constantes de velocidade dependem não somente do potencial, mas também da densidade e composição das espécies adsorvidas, devido às interações adsorbato-adsorbato, da estrutura da superfície do eletrodo e *etc.*, o que torna complexa a determinação da cinética reacional. [18]

Quanto ao HCOO_{ad}, o perfil voltamétrico é qualitativamente igual ao das correntes de oxidação do ácido fórmico entre 0,05 V a 1,3 V. [18,20] O aumento do θ_{HCOO} tem início em potenciais próximos de 0,3 V atingindo um máximo em torno do máximo de corrente

faradáica, próximo de 0,85 V. Na região de potencial entre 0,35 V a 0,75 V, há início do acúmulo de HCOO_{ad} na superfície, o perfil voltamétrico do ácido fórmico apresenta um pico de corrente que, por muitas vezes, foi atribuído à oxidação do HCOO_{ad} para CO_2 . Atualmente especula-se que as de ilhas de formiato na superfície da platina possuem baixa densidade, pois cada HCOO_{ad} ocupa dois átomos de platina. Assim, a camada menos densa de formiato comparada ao CO_{ad} pode favorecer a oxidação do íon formiato pela *via* direta. [12] O perfil da isoterma de adsorção do ácido fórmico, proposto para a platina policristalina, tem tendência parabólica com um máximo em aproximadamente em 0,35 V, [21] compatível com o aumento das correntes neste potencial.

Chen *et al.* estudaram a formação de ilhas de adsorbatos, que ocorre, devido à ação do potencial elétrico da interface. O efeito do potencial em submonocamadas de CO (0,04–0,09 monocamadas) utilizando voltametrias lentas na região de *H-upd*, 0,05 V a 0,35 V, causa um aumento da intensidade do pico de frequência na região do infra-vermelho do CO_L , e, este, foi relacionado com as mudanças estruturais da camada, como formação de ilhas de CO_L . As mudanças na intensidade de CO_M são menores, quando comparadas ao CO_L . [22] A formação de ilhas de CO_L na região de *H-upd* pode explicar o início da formação da monocamada de HCOO_{ad} em potenciais próximos de 0,35 V. Outro fator importante é o pré-adsorbato fonte de CO, quanto este é diferente do CO dissolvido na solução, a etapa reacional de desidratação ou desidrogenação, formando CO, pode induzir a formação de ilhas, devido à necessidade de uma geometria superficial específica para estas reações (*ensemble effect*). As espécies adsorvidas CO_{ad} e HCOO_{ad} bloqueiam sítios ativos, o que diminui a velocidade de conversão a CO_2 pela via direta, sendo considerados venenos superficiais. A *via* indireta de oxidação do ácido fórmico, desta forma, inclui duas espécies participantes CO_{ad} e HCOO_{ad} .

1.3 IMPACTO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL NA ELETROCATÁLISE DO ÁCIDO FÓRMICO

A modificação da superfície da platina com metais não nobres, em alguns casos promove um aumento das correntes de oxidação [9,23–28], sendo umas das principais estratégias para aumentar a tolerância do catalisador ao envenenamento. Em particular, o estanho aumenta as correntes no intervalo entre 0,05 V a 0,60 V. A maior catálise apresentada pelos eletrodos de PtSn_{ad} é consequência da remoção do veneno, especialmente o CO_{ad}. A liberação dos sítios aumenta a cinética pela *via* direta de oxidação.

O impacto da modificação do eletrodo pode ser explicado pela mudança no estado eletrônico dos átomos de platina. A presença do Sn promove um novo estado de adsorção do CO, o estado fracamente adsorvido, CO_{ad,w}. [29] O efeito eletrônico torna a ligação Pt-CO mais fraca, o que facilita a remoção do veneno por meio do mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood*. No entanto, não somente o metal modificador da superfície atua para a formação do estado adsorvido CO_{ad,w}, como também o tipo de superfície e, principalmente, a molécula precursora do CO_{ad}. A molécula precursora irá definir o tipo de empacotamento da camada de CO_{ad}. Quando o precursor é o CO dissolvido em excesso na solução, a camada de CO_{ad} é construída de forma homogênea. Como discutido anteriormente, a formação de CO_{ad} a partir de moléculas orgânicas pequenas exige um conjunto específico de átomos para a adsorção e posterior desidrogenação ou desidratação, como consequência, a camada de CO pode ser construída em um empacotamento mais denso em torno dos sítios ativos para a formação de CO_{ad}, formando ilhas.

O estudo da eletro-oxidação de ácido fórmico em superfícies modificadas com metais não nobres, pode fornecer informações importantes relacionadas ao mecanismo, a catálise, velocidade de reação, a natureza e o número de sítios superficiais no eletrodo. Na eletro-oxidação do ácido fórmico, a reação de desidratação é fortemente dependente da estrutura da superfície. As faces cristalinas Pt(100) e Pt(110) em contato com soluções de ácido fórmico são rapidamente envenenadas e perdem atividade catalítica para oxidação do ácido fórmico pela *via* direta. Pelo contrário, a superfície Pt(111) exhibe uma velocidade de envenenamento relativamente baixa. Os degraus da superfície têm um papel importante na reação de desidratação.

Considerando o mecanismo de envenenamento, fica claro que qualquer mudança na superfície inibe a formação de veneno, o que pode aumentar as correntes da *via* direta de

oxidação. Quando uma única molécula de ácido fórmico adsorve na superfície são requeridos alguns átomos de platina vizinhos (pelo menos dois sítios) para a dissociação em CO_2 e H_2O . Desta forma, os metais adsorvidos podem atuar como um terceiro corpo, inibindo a formação de veneno, diminuindo estatisticamente os átomos de platina disponíveis para a desidratação. O efeito geométrico puro não produz um aumento real da velocidade de reação por sítios livres de platina. Por outro lado, alguns metais adsorvidos podem aumentar a cinética da oxidação pela via direta e, por consequência, a velocidade da reação por sítios livres de platina. As espécies adsorvidas, metais e venenos bloqueiam a superfície. Assim, a formação de veneno é impedida de ocorrer em sítios de platina livres circundado de metais adsorvidos.

A extensão da tolerância ao envenenamento para além dos átomos de platina vizinhos ao modificador depende de sua natureza. No caso particular da deposição de estanho, além do efeito geométrico, o aumento da velocidade de eletro-oxidação de CO_{ad} proveniente do CO dissolvido na solução e do ácido fórmico tem sido explicado pelo efeito eletrônico. A maior atividade é atribuída à formação de um estado único de adsorção fraca de CO, $\text{CO}_{\text{ad,w}}$, que não ocorre na platina não modificada. O estado de adsorção $\text{CO}_{\text{ad,w}}$ também não ocorre durante a desidrogenação do metanol em superfícies de platina e estanho. Assim, a formação prematura de espécies oxigenadas nos sítios de estanho atuam inicialmente na oxidação de $\text{CO}_{\text{ad,w}}$, enquanto que o CO_{ad} fortemente adsorvido é removido somente em potenciais na região de formação de espécies oxigenadas na platina.

1.4 INSTABILIDADES DINÂMICAS EM SISTEMAS ELETROQUÍMICOS

A auto-organização é um fenômeno frequentemente encontrado em sistemas físicos, químicos, biológicos e até mesmo em sistemas sociais. Apesar da distinção entre as áreas, a dinâmica destes sistemas apresenta similaridades que se manifestam nas descrições matemáticas, as quais são baseadas em soluções de equações diferenciais não-lineares. [30]

O comportamento dinâmico auto-organizado somente surge em sistemas afastados do estado de equilíbrio termodinâmico [31] e se manifesta como variações periódicas ou aperiódicas das propriedades do sistema. O termo “*auto*” reflete o fato que nenhuma informação externa é necessária informando qual será o comportamento do sistema após a ação de uma perturbação. A organização emerge como uma resposta das propriedades internas do sistema ao gradiente imposto. [32]

A interpretação isolada dos processos individuais pode não ser o melhor caminho na tentativa de explicar as oscilações em um sistema dinâmico. Os processos estão fortemente acoplados e o estudo dos subprocessos isolados, geralmente, não pode prever as propriedades que emergem em nível macroscópico. [32]

Em termos termodinâmicos, a emergência de padrões auto-organizados em sistemas (eletro)químicos está relacionada com a Segunda Lei da Termodinâmica, que prevê a direção da mudança espontânea pelo aumento da entropia total do universo ($\Delta S_{total} > 0$). Prigogine *et al.* demonstraram que um sistema, mantido longe do estado de equilíbrio termodinâmico, pode espontaneamente se organizar (decréscimo de entropia) a custo de dissipação de energia para as vizinhanças para compensar a diminuição de entropia do sistema, o que aumenta a entropia das vizinhanças. Assim, entropia total do universo aumenta. Prigogine chamou estas estruturas temporais e espaciais de estruturas dissipativas. [33] Assim, a concentração de intermediários em uma reação pode aumentar e diminuir com o tempo, enquanto que os reagentes com alta energia livre se transformam em produtos com menor energia livre. A energia livre total decresce monotonicamente com o andamento da reação oscilatória. [34] Portanto, estruturas dissipativas somente existem em sistemas abertos, que permitem constante troca de energia e massa com as vizinhanças. [33,34]

A formação de estruturas dissipativas é um processo dinâmico. Assim, em termos cinéticos, o sistema deve ter uma relação não-linear com seus parâmetros de controle, sendo

ainda necessária a existência de ciclos de retroalimentação, isto é, mecanismos cinéticos de autocatalise e auto-inibição. A não-linearidade gera multiestabilidade, que corresponde a diferentes estados estacionários em uma mesma condição do sistema. [31,35] Em eletrocatalise é comum a manifestação de biestabilidade, como, por exemplo, durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, onde o perfil voltamétrico apresenta estado passivo (baixas correntes de oxidação) e estado ativo (altas correntes de oxidação) dependendo do sentido de varredura do potencial.

Na química, o exemplo mais conhecido de instabilidade dinâmica é a reação de *Belousov-Zhabotinsky* que, em agitação constante, apresenta variações periódicas de cores durante as reações de redução e oxidação. Em eletroquímica, o mais antigo experimento publicado inclui oscilações de corrente durante a eletrodissolução anódica de ferro e prata em soluções de ácido nítrico investigado por Fechner em 1828. Em catálise heterogênea, instabilidades dinâmicas em sistemas envolvendo superfícies de platina e atmosfera controlada de monóxido de carbono foram minuciosamente investigadas em trabalhos pioneiros de G. Ertl *et al.* [36,37] Atualmente existem vários exemplos na literatura de oscilações de potencial e corrente na passivação de metais, [38,39] semicondutores, [40,41] eletro-oxidação de hidrogênio [35,42–49] e moléculas orgânicas pequenas. [7,20,50–69] Em particular, estes dois últimos exemplos de reações de eletro-oxidação possuem grande relevância em aplicações em células a combustível de baixa temperatura.

Há vinte anos Tributsch publicou uma revisão com vários exemplos de fenômenos não-lineares. Ele conclui que estes estudos, após uma fase puramente descritiva, seriam explorados em benefício da conversão de energia e eletrocatalise. [70] De fato, atualmente a exploração da cinética não-linear em reações de eletrocatalise é uma estratégia interessante no estudo de eletrocatalisadores que busca o aumento da seletividade, [71] velocidade de conversões em um reator [42,72] e, principalmente, na atividade do catalisador. [69] Em termos fundamentais, a abordagem da dinâmica não-linear pode ser vantajosa na elucidação de mecanismos de reações eletrocatalíticas, principalmente se o estudo aborda uma descrição teórica e experimentos numéricos, na validação de modelos reacionais e obtenção de informações adicionais [30,54,69,73,74] em comparação com estudos em estado estacionário.

1.5 OSCILADORES ELETROQUÍMICOS DO TIPO HN-NDR

O equivalente elétrico da interface eletrodo/solução, representado no circuito da Figura 2, condensa todos os processos faradâicos e capacitivos da interface na impedância faradáica, Z_f , e no elemento capacitivo C_{dl} , respectivamente. Neste esquema, além de Z_f e C_{dl} , estão representados o potencial externo aplicado, U , o potencial da dupla camada, φ , o somatório das resistências do sistema, incluindo a resistência do eletrólito e do circuito externo, R_s , corrente faradáica, I_f , corrente capacitiva, I_c e a corrente total, I .

Figura 2 - Circuito equivalente representativo do sistema eletroquímico, que consiste na fonte de potencial externo, U e todas as resistências do sistema somadas no equivalente ôhmico R_s , que corresponde ao circuito linear 1 em série com o circuito 2 da interface eletrodo/solução, na qual o potencial da interface, Φ , é diferente do potencial externo aplicado devido a queda ôhmica: $\Phi = (U - I)/R_s$, em que I corresponde ao somatório das correntes capacitiva, I_c , e faradáica, I_f , e Z_f e C_{dl} aos processos faradâicos e capacitivos da dupla camada, respectivamente.

O circuito equivalente da célula eletroquímica da Figura 2 é dividido em circuito 1, elemento linear R_s , em série com o circuito 2, não-linear em relação a dependência corrente-potencial, $I_2(\varphi)$. Um potencial externo é aplicado à célula suficientemente alto para gerar fluxo de corrente faradáica no eletrodo de trabalho e pelo circuito externo. Esta situação é representada na Figura 2. No estado estacionário as correntes no circuito 1 e 2 são iguais, $I_1 = I_2$, sendo $d\varphi_{ee}/dt = 0$. Nestas condições, não há acúmulo de carga na dupla camada e a corrente capacitiva é nula. Assim, a corrente I_2 corresponde à corrente faradáica. Fora do

estado estacionário, o potencial do eletrodo é proporcional à diferença entre as correntes I_1 e I_2 :

$$\frac{d\varphi}{dt} \propto (I_1 - I_2) \quad (2).$$

Independente do estado do circuito 2, a resposta do circuito linear 1, conectado à interface, é sempre dada por:

$$I_1 = \frac{U - \varphi}{R_s} \text{ (load line)} \quad (3),$$

graficamente a equação 2 corresponde a uma linha reta com intercepto U/R_s e coeficiente angular $-1/R_s$.

Os estados estacionários do circuito completo da Figura 1 são determinados pela intersecção da *load line* com a curva $I_2(\varphi)$ que possui as características dos processos do eletrodo. [31] Considerando a célula eletroquímica em regime potenciostático, o potencial aplicado, U , ao circuito completo, a resposta do potencial do eletrodo, φ , a um gradiente, indica se o estado estacionário é estável ou instável. A estabilidade do estado estacionário pode ser analisada pelo sinal da derivada $d(d\varphi/dt)/d\varphi$ da equação 2, a qual é proporcional à diferença entre $dI_1(\varphi)/d\varphi$ e $dI_2(\varphi)/d\varphi$ [75]:

$$\frac{d}{d\varphi} \left(\frac{d\varphi}{dt} \right) \propto \left(\frac{dI_1}{d\varphi} - \frac{dI_2}{d\varphi} \right) \quad (4).$$

Considerando a resposta do sistema eletroquímico ao gradiente $d\varphi$, a equação 4 indica a direção da evolução temporal do potencial do eletrodo. O sistema será instável em relação ao gradiente $d\varphi$ se:

$$\frac{d}{d\varphi} \left(\frac{d\varphi}{dt} \right) > 0 \quad (5).$$

Isto significa que um aumento de φ promove um aumento subsequente φ , i.e., autocatalise no potencial do eletrodo. Nota-se pela equação 3 que o coeficiente angular $dI_1/d\varphi$ é negativo:

$$\frac{dI_1}{d\varphi} = -\frac{1}{R_s} \quad (6),$$

e, em combinação com a equação 4, a condição de instabilidade é dada por:

$$\frac{dI_2}{d\varphi} < -\frac{1}{R_s} \quad (7),$$

como a resistência total da célula não pode ser negativa, o coeficiente angular $dI_2/d\varphi$ deve ser negativo. Portanto, o sistema eletroquímico, representado pelo circuito da Figura 2, será instável se no perfil da curva corrente-potencial $I_2(\varphi)$ existir uma região de resistência diferencial negativa (*negative differential resistance - NDR*). [75]

A maioria dos sistemas eletroquímicos apresentam no perfil da curva I/φ com região de NDR. A Figura 3 apresenta um exemplo no qual o perfil possui um formato de N para a curva de $I_2(\varphi)$, a qual é interseccionada pelas *load lines* com resistências $R_{s,1}$ e $R_{s,2}$. As instabilidades dinâmicas que ocorrem em sistemas eletroquímicos, em grande parte, estão associadas com o perfil da corrente em função do potencial do eletrodo na forma de N. Estes sistemas possuem uma região de NDR e são conhecidos como N-NDR.

Figura 3- (a) Ilustração do perfil da $I(\Phi)$ para um sistema do tipo N-NDR (linha azul) e para as *load lines* correspondente as resistências $R_{s,1}$ e $R_{s,2}$ (linhas vermelhas tracejadas) com $R_{s,2} > R_{s,1}$. Os pontos indicam as intersecções das *load lines* com a curva de $I(\Phi)$. (b) curva N no modo potenciostático, baixa resistência, todos os pontos são estáveis. No modo galvanostático a região da NDR é instável e não acessível.

Em uma situação hipotética em que a resistência do sistema eletroquímico é nula, a *load line* corresponde à curva $I = 0$, sem intersecções, sendo cada ponto na curva de I/φ estável. Quando a resistência é baixa, como no caso de $R_{s,1}$, Figura 3a, o sistema possui somente uma intersecção correspondente ao seu estado estacionário estável. Após a ação do gradiente, o sistema retorna ao seu estado estacionário original. Se a resistência for suficientemente alta, $R_{s,2}$, Figura 3a, é possível a existência de três estados estacionários, A, B e C, sendo o estado estacionário intermediário B, que reside na região da NDR, é necessariamente instável e os extremos A e C estáveis. Neste cenário são criadas as condições

para a ocorrência de biestabilidade, onde para um determinado valor de U , o sistema pode existir nos estados A e C. Portanto, em condições potencioestáticas, todos os pontos na curva I/φ são estáveis com resistências próximos de zero e em valores de resistência suficientemente altos podem surgir pontos de instabilidade. [75]

Na prática, a troca do regime potencioestático para galvanostático, consiste em conectar o sistema com uma resistência externa, teoricamente infinita, a qual um potencial externo, teoricamente infinito, é aplicado. A razão U/R_s define a corrente imposta. Aplicando-se a primeira lei de *Kirchhoff* ou conservação de cargas no circuito equivalente da Figura 2, obtém-se:

$$I = I_f + I_c = I_f + C_{dl} \frac{d\varphi}{dt} \quad (6),$$

ao combinar com a equação 3 tem-se:

$$C_{dl} \frac{d\varphi}{dt} = -I_f(\varphi) + \frac{U-\varphi}{R_s} \quad (7).$$

Desta forma, a variação da corrente faradáica reflete as flutuações do potencial do eletrodo no tempo, enquanto que a capacitância da dupla camada é considerada constante. No regime galvanostático a resposta do sistema é a variação do potencial do eletrodo quando um fluxo de corrente é imposto à interface. O potencial do eletrodo é um valor absoluto e independe de parâmetros dimensionais como área do eletrodo. A Figura 3b ilustra a dependência da estabilidade do estado estacionário, no sistema do tipo N-NDR, com o regime potencioestático e galvanostático. Em regime galvanostático a região da NDR não é acessível e o sistema salta para o próximo estado estacionário (círculos pretos). Somente em regime potencioestático, com baixa resistência, é possível a obtenção de todos os pontos da curva N.

A presença de NDR nas curvas de I/φ introduz um ciclo de retroalimentação positiva (autocatalise), que, na ausência, de outros ciclos de retroalimentação, somente geram biestabilidade ao sistema, [31] quesito necessário, porém, não suficiente para gerar oscilações. A adição de um ciclo de retroalimentação negativa (auto-inibição) pode gerar oscilações de período simples e a presença de outros ciclos de retroalimentação pode gerar oscilações de períodos complexos e caos. [31] O ciclo de retroalimentação positivo está relacionado com a autocatalise no potencial do eletrodo. A eletro-oxidação de monocamadas de CO em platina, é um exemplo clássico de autocatalise. Em baixos potenciais (em sistemas eletroquímicos) ou temperaturas (em ultra alto vácuo) o monóxido de carbono impede a adsorção de espécies

oxigenadas. A acomodação de CO em uma camada menos densa, devido ao aumento do potencial, permite a adsorção de espécies oxigenadas. Neste momento a interdependência entre os recobrimentos de CO e OH e o potencial do eletrodo podem gerar oscilações na produção de CO₂ pelo mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood* [37,76]. O monóxido de carbono é um dos principais intermediários durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, sendo as instabilidades dinâmicas possíveis devido à formação de CO e outros intermediários adsorvidos que geram competição por sítios ativos na superfície do eletrodo.

A maioria dos osciladores eletroquímicos do tipo N apresenta um perfil voltamétrico com a região de diferencial negativa escondida (*hidden* N - HN), devido aos processos de adsorção que ocorrem em baixos potenciais, como é o caso da eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas sobre platina. Estes sistemas são conhecidos como osciladores do tipo HN-NDR. Como mencionado anteriormente, a principal espécie adsorvida é o monóxido de carbono, CO, e a remoção do CO ocorre em altos potenciais na presença de espécies oxigenadas na superfície da platina, de acordo com a reação r1:

A isoterma de adsorção de CO esconde a NDR do sistema e a curva de I/ϕ aparece com um coeficiente angular positivo. Neste caso, as oscilações surgem devido ao encontro de pelo menos duas isotermas de adsorção relativas às espécies CO e OH. [31] Em termos mecanísticos, a variável inibidora responsável pelo ciclo de retroalimentação negativo, necessário para o surgimento de oscilações durante a eletro-oxidação, é o monóxido de carbono.

A Figura 4 apresenta um esquema da interação dos ciclos de retroalimentação positivo e negativo. Considere que o sistema se encontra sob controle galvanostático, equação 6, no ramo da NDR uma flutuação positiva de ϕ promove um decréscimo na corrente total, I . A corrente é compensada pelo galvanostato, mantendo-a constante, de modo que o potencial U deve aumentar, e consequentemente ϕ . Conclui-se o ciclo de retroalimentação positiva, autocatálise do potencial. Potenciais altos promovem a formação de espécies oxigenadas, OH, que reagem com o veneno, CO, pelo mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood*, liberando sítios e produzindo elétrons, o que aumenta a I total aplicada, sendo assim o potencial diminui e retorna a condição inicial.

Figura 4- Representação esquemática da interação dos ciclos de retroalimentação positiva e negativa.

A conexão entre os dois ciclos de retroalimentação é feita pelo potencial do eletrodo, φ . O ciclo inibidor possui uma escala de tempo maior comparado ao ciclo ativador autocatalítico. Entretanto, existe um terceiro processo que, com uma escala de tempo muito maior, desloca o sistema no seu espaço de fase para longe do seu estado inicial. Este processo, chamado *drift*, muda ligeiramente a superfície do eletrodo a cada ciclo, até o momento em que as oscilações cessem. Todos os sistemas experimentais estão sujeitos ao *drift*, inclusive os osciladores químicos mantidos abertos pela troca contínua de reagentes e produtos. Neste caso, muito se deve às imperfeições experimentais em bombas peristálticas e tubos de reator. Em eletrocatalise, o contínuo acúmulo de espécies adsorvidas resulta na desativação da superfície em longo prazo. As mudanças em longo prazo das oscilações comprometem sua aplicação em dispositivos como células a combustível e atuadores, principalmente devido ao limitado número de ciclos.

No sentido de retardar a degradação da superfície, ligas de platina e outros metais vêm sendo usados como catalisadores para otimizar a atividade, a estabilidade e a tolerância ao envenenamento. [77] Estas características, dependem das propriedades do catalisar, bem como, das condições de operação do dispositivo. Em geral, ligas de platina e intermetálicos ordenados possuem maior atividade, frente a eletrodos de platina, para a oxidação de moléculas orgânicas pequenas, com maior resistência ao envenenamento e durabilidade em subsequentes ciclos voltamétricos. [78,79] Estudos, sugerem que, os intermetálicos ordenados apresentam menor lixiviação dos metais menos nobres em ciclos voltamétricos até 1,2 V (vs. ERH). [78–84] Intermetálicos e ligas bimetálicas de platina, com a mesma composição,

possuem propriedades distintas. Os átomos na superfície de uma liga metálica, geralmente, estão distribuídos randomicamente, com estequiometria diferente daquela do seio do material (*bulk*). [85] Em compostos intermetálicos ordenados, cada sítio cristalográfico é ocupado por pelo menos um tipo de átomo, sem a presença de átomos intersticiais na rede cristalina. Nos intermetálicos, o conjunto de átomos de um sítio ativo é fixo, devido a forte ligação intermetálica dos átomos, no interior da estrutura cristalina, que se estende até os átomos da superfície, de modo a retardar o fenômeno da segregação e manter a homogeneidade dos sítios ativos superficiais. [83,85] Estas propriedades, dos compostos intermetálicos ordenados, são vantajosas para aplicações em reações com diversas etapas, intermediários e produtos secundários, sendo, homogênea a distribuição dos sítios ativos na superfície, o número de configurações de adsorbatos será reduzido, o que confere seletividade ao catalisador. [83]

1.6 ELETRO-OXIDAÇÃO OSCILATÓRIA DE ÁCIDO FÓRMICO

A eletro-oxidação de ácido fórmico é a reação mais estudada em regime oscilatório, principalmente, em superfícies de platina, e alguns estudos em paládio e ródio. Existem poucos estudos que abordam o impacto dos modificadores superficiais nas instabilidades dinâmicas. Os protocolos experimentais são similares, onde o sal do metal modificador, ródio ou bismuto, são adicionados no eletrólito contendo ácido fórmico ou formiato de sódio. No início dos anos 80, Beden *et al.* estudaram a dinâmica oscilatória de íons formiato em soluções, com pH neutro, contendo nitrato de ródio, $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em eletrodos de ouro. [86,87] Nesta condições, oscilações de corrente com alta amplitude, foram observadas, durante a voltametria cíclica, em potenciais 300 mV abaixo do início da oxidação de CO em experimento de *stripping* em submonocamadas de ródio em ouro. [88] Os autores atribuíram as oscilações de corrente à contínua deposição de ródio no eletrodo de ouro, e concluíram que, em altos potenciais, a formação da camada de óxidos de ródio inibe as oscilações de corrente de oxidação de íons formiato. [87] Lee *et al.* investigaram as origens das oscilações durante a eletro-oxidação de ácido fórmico em platina, com eletrólito contendo traços de bismuto(III) e pH 3. Nestas condições, a formação de veneno, monóxido de carbono, é limitada pela presença do bismuto adsorvido, como resultado, as correntes de oxidação aumentam significativamente em comparação a platina não modificada. Por outro lado, um alto grau de recobrimento de bismuto, em platina, reduz as correntes de oxidação. Assim, as oscilações de potencial/corrente foram atribuídas ao processo de adsorção/dessorção de bismuto em platina que bloqueiam sítios para a reação principal. [89]

Conway *et al.* investigaram a oxidação anódica de ácido fórmico em eletrodos de paládio e observaram oscilações em regime potencioestático e galvanostático. No segundo caso, as oscilações de potenciais tem alta amplitude entre 0,20 V a 0,80 V, sendo o grau de recobrimento e a natureza das espécies oxigenadas na superfície de paládio, que determinam o início e fim da dinâmica oscilatória. [90] Em eletrodos de platina modificados com paládio, em recobrimento menor do que duas monocamadas, também foram verificadas oscilações de corrente, em modo potencioestático. [91]

Em eletrodos de platina, as oscilações ocorrem na região de potencial de início da formação de espécies oxigenadas. Em regime galvanostático, as oscilações de potencial visitam potenciais entre 0,50 V a 0,80 V. [50,64] Portanto, nos casos mencionados

anteriormente, as oscilações são atribuídas às rápidas mudanças no recobrimento de espécies oxigenadas sobre a superfície dos eletrodos.

A origem das instabilidades durante a eletro-oxidação do ácido fórmico proposta por Strasser *et al.* é baseada no mecanismo de caminhos paralelos, [2] envolvendo o caminho direto e o indireto. A oxidação do intermediário – COOH para CO₂ constitui no caminho direto e a formação de CO pela desidratação do ácido fórmico no caminho indireto. A corrente faradáica foi atribuída, principalmente ao caminho direto, que pode ser expressa pela equação 8, que considera as espécies que bloqueiam sítios ativos:

$$j_{\text{direto}} = nFk(\varphi)(1 - \theta_{\text{CO}} - \theta_{\text{OH}}) \quad (8),$$

a constante de velocidade da reação aumenta com o potencial do eletrodo, logo, para o caminho direto, a derivada $dj/d\varphi$ deve ser positiva. A origem da resistência diferencial negativa deveria estar relacionada com os recobrimentos θ_{CO} e θ_{OH} . Durante as oscilações, o eletrodo, inicialmente, está altamente envenenado por CO. Um aumento de potencial, acima de 0,50 V, permite a formação autocatalítica de espécies oxigenadas, que bloqueiam sítios e aumentam ainda mais o potencial. Portanto, o aumento do θ_{OH} foi considerado a causa da região de diferencial negativa, [65,92] proposto de maneira similar por Okamoto e Tanaka para eletro-oxidação oscilatória de formaldeído. [93]

Osawa *et al.* confirmaram a presença de formiato adsorvido em ponte, pelos dois oxigênios, HCOO_{ad}, por experimentos de infra-vermelho *in situ* (*Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy* - SEIRAS). [20] Os autores sugeriram que o HCOO_{ad} seria o intermediário ativo do caminho direto, e que, sua decomposição para CO₂ requereria um sítio livre de platina vizinho. Sendo assim, o alto recobrimento de CO poderia suprimir a oxidação pelo caminho direto, o que provocaria um aumento autocatalítico do potencial. A remoção oxidativa de CO liberaria sítios para a decomposição de HCOO_{ad} e o potencial retorna ao valor inicial. Portanto, segundo esta descrição, a espécie HCOO_{ad}, seria a causa da região diferencial negativa. [6,7]

O caminho triplo de oxidação do ácido fórmico, sugerido recentemente por Joo *et al.* conflita com as conclusões apresentadas anteriormente, pois as corrente de oxidação de CO e decomposição de HCOO_{ad} são muito pequenas quando comparadas à oxidação do íon formiato, proveniente do equilíbrio ácido/base do ácido fórmico em solução. [12] Obviamente, o entendimento da origem das oscilações durante a eletro-oxidação do ácido fórmico, requer

inicialmente, um entendimento mecanístico da reação em superfícies de platina e outros metais nobres, o que nas últimas décadas teve um grande avanço impulsionado pelo advento das técnicas de espectroscopia e espectrometria *in situ*.

2 OBJETIVOS

Entender o efeito dos modificadores superficiais na eletro-oxidação oscilatória de moléculas orgânicas pequenas e estudar a eletrocatalise nestes sistemas afastados do equilíbrio termodinâmico são os objetivos gerais desta tese.

Considerando o impacto de modificadores superficiais nas séries temporais experimentais e simuladas, os objetivos específicos foram definidos como:

Nas seções 4.1 e 4.2:

- Caracterizar as instabilidades dinâmicas durante a eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos intermetálicos ordenados.
- Avaliar as condições que favorecem o aumento do número de ciclos e tempo de oscilação frente ao eletrodo de platina pela combinação de experimentos, modelagem e simulações numéricas.

Nas seções 2.3 e 4.4:

- Estudar a eletrocatalise em regime oscilatório e estacionário em eletrodos de platina modificados com submonocamadas estanho e o efeito da adsorção de ânions bisulfato e perclorato.
- Avaliar a cinética de formação de CO_2 em eletrodos modificados com submonocamadas de estanho.
- Identificar as etapas que tem a cinética de produção de CO_2 afetadas pela presença de estanho combinando experimentos, modelagem e simulações numéricas.

Na seção 4.5:

- Estudar, de forma comparativa, a eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos modificados com estanho e bismuto
 - Avaliar a problemática da normalização das correntes no voltamograma e o efeito catalítico de estanho e bismuto em platina.
 - Estudar os aspectos mecanísticos do efeito de submonocamadas de estanho em platina na eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas.
-

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 LIMPEZA DAS CÉLULAS ELETROQUÍMICAS E VIDRARIAS

Antes de cada experimento, toda a vidraria, incluindo a célula eletroquímica, foi imersa em uma solução concentrada de permanganato de potássio por no mínimo 12 horas. Em seguida, lavada com água ultrapura (sistema Milli-Q, 18,2 MΩ cm) e imersa em solução de peróxido de hidrogênio (~10%) por meia hora e finalmente submetida à fervura por pelo menos três vezes em água ultrapura. A célula foi desaerada com argônio (White Martins, 99,998%) por, no mínimo, 20 minutos e uma atmosfera de argônio mantida durante todo o experimento. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura, ácido sulfúrico (J.T. Baker, 98%) e ácido fórmico (Fluka, 98%).

3.2 DEPOSIÇÃO EM REGIME DE SUBTENSÃO: ELETRODOS, SOLUÇÕES E MÉTODOS

O protocolo experimental para a modificação do eletrodo de platina tem início com a limpeza e montagem de duas células eletroquímicas, como descrito anteriormente, em ambas o perfil voltamétrico da platina em eletrólito de ácido sulfúrico era checado para certificar a limpeza do sistema, Figura 5a. Neste momento, uma solução de sulfato de estanho II, SnSO_4 , era preparada com o mesmo eletrólito e injetada, na célula eletroquímica, um determinado volume para obter uma solução de concentração de íons de estanho entre 1,0-50 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O eletrodo era imerso em potencial controlado de 0,30 V por 600 segundos, o que permite a formação de fração de uma monocamada de estanho adsorvida na superfície de platina. O potencial aplicado de 0,30 V, com um sobrepotencial alto, comparado com o potencial termodinâmico de redução do estanho, - 0,14 V (vs. eletrodo padrão de hidrogênio - EPH), caracteriza o método de deposição em regime de subtensão (*underpotential deposition – upd*). Ademais, 0,30 V é o máximo da região de *upd* de estanho em eletrólito de ácido sulfúrico [94]. O controle das frações de monocamada foi feito pela variação da concentração dos íons de estanho na solução. Quando a platina, em potencial controlado, entra em contato com a solução contendo baixa concentração de estanho, a formação da primeira camada do depósito é favorecida, e então, devido ao alto sobrepotencial, não ocorre a formação da segunda

camada de estanho ou de estanho *bulk* [95]. Deve-se aplicar o potencial por tempo suficiente para que o processo de adsorção e dessorção de estanho entre no estado estacionário, no final de 600 s o eletrodo era retirada da solução em potencial controlado, lavado com água ultra pura e rapidamente imerso no eletrólito da segundo célula eletroquímica em potencial controlado de 0,07 V, para evitar a oxidação da camada de estanho. A camada de estanho adsorvida era estabilizada com voltametrias cíclicas de 0,05 V a 0,50 V a 50 mV s^{-1} por 100 ciclos. Em seguida, o orgânica era adicionado e os experimentos iniciados sempre evitando valores de potenciais maiores do que 0,60 V.

3.3 INTERMETÁLICOS *ORDENADOS DE Pt-Sn*

Os detalhes da preparação e caracterização dos eletrodos intermetálicos Pt_3Sn e PtSn usados neste estudo são descritos por Pinto *et al.* [81] Peças cilíndricas de Pt_3Sn e PtSn foram encapsuladas em uma resina epóxi, e, após a cura, a área geométrica exposta foi de $0,20 \text{ cm}^2$ e $0,32 \text{ cm}^2$, respectivamente. Uma placa de platina policristalina liso foi utilizado como comparação. A área eletroativa foi estimada pelo método de *stripping* de CO e contabilizam aproximadamente $0,11 \text{ cm}^2$, $0,36 \text{ cm}^2$ e $0,34 \text{ cm}^2$ para Pt_3Sn , PtSn e Pt pura, respectivamente. A área ativa caracteriza os átomos de platina acessíveis às moléculas de CO. Todas as densidades de corrente apresentadas a seguir estão normalizadas com as suas respectivas áreas eletroativas, e todos os potenciais foram monitorados em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (RHE).

Os eletrodos intermetálicos, antes de serem imersos na solução de trabalho, foram submetidos ao tratamento superficial com lixa (SiC_2) de granulometria 2000 e 4000 e polidos com pasta de diamante com granulometria de 9, 6 e $3 \mu\text{m}$. Imediatamente o eletrodo era imerso em água ultra pura e limpo com o auxílio de um banho ultrassom por aproximadamente 60 segundo. Em seguida, ainda com o auxílio do banho ultrassom, o eletrodo foi imerso em solução de NaOH 5 mol L^{-1} por 30 segundos e rapidamente (1 ou 2 segundos) imerso em solução de H_2SO_4 5 mol L^{-1} , e, por último, novamente em água ultra pura por 5 minutos .

Para os experimentos, o eletrodo foi imerso na solução de trabalho em potencial controlado, em 0,07 V. A partir deste valor de potencial eram programados 100 ciclos

voltamétricos entre 0,05 V e 0,50 V a $0,05 \text{ V s}^{-1}$. Após o condicionamento da superfície, seguindo este protocolo, o experimento de interesse era realizado somente após a verificação, no voltamograma final, Figura 5a, da ausência de oxigênio e outras imperfeições que podem caracterizar impurezas no sistema eletroquímico. Ademais, o eletrodo de platina pura era usado para atestar a limpeza da célula em todos os experimentos, Figura 5b.

Figura 5 - Perfil voltamétrico para o eletrodo intermetálico de Pt policristalina (a) e para o eletrodo de PtSn (b), em eletrólito de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 25°C .

3.4 DETALHES EXPERIMENTAIS E CONFIGURAÇÃO DO DEMS

O eletrodo poroso de *sputtering* de platina foi modificado com Sn *upd* e os produtos voláteis durante a eletro-oxidação de ácido fórmico foram monitorados por espectrometria de massas eletroquímica diferencial (*Differential Electrochemistry Mass Spectroscopy - DEMS*). A configuração do aparato experimental é representado na Figura 6.

Figura 6- Representação esquemática do acoplamento entre a célula eletroquímica e o espectrômetro de massas. (1) Eletrodo de trabalho, (2) contato de ouro do eletrodo de trabalho, (3) contra eletrodo, (4) eletrodo de referência, (5) fluxo de gás, (6) fluxo de água com temperatura controlada. (a) controle eletrônico do espectrômetro de massas, (b) quadrupolo e detector, (c1 e c2) câmara principal e pré-câmara, (d1 e d2) bomba turbo molecular, (e) bomba mecânica e (f) conector e válvula do sistema de vácuo. Imagem R. Nagao [96].

Nesta configuração a interface vácuo/eletrólito é separada por uma membrana de *Teflon* e o eletrólito é estagnante, assim a resolução temporal *on line* é relativamente rápida comparada a configuração de célula em fluxo. Duas bombas turbo moleculares produzem na pré-câmara um vácuo de aproximadamente $1,0 \times 10^{-5}$ mbar e a principal próximo de $1,0 \times 10^{-8}$ mbar. Na câmara principal encontra-se o espectrômetro de massas e o quadrupolo (QMA 200, *Pfeiffer*) equipado com detector do tipo copo de *Faraday* e multiplicadora de elétrons. Este equipamento foi usado para detectar a razão massa/carga 44 para dióxido de carbono com uma frequência de aquisição de aproximadamente 3 Hz. Os sinais de massas são detectados após 0,10 s do sinal eletroquímico [71].

As correntes iônicas de massas foram convertidas para densidade de corrente faradáica, equação 9, pela constante de calibração, K^* , esta foi calculado pelo experimento de *stripping* de CO. A carga faradáica, Q_f , e a carga iônica, Q_i , obtidos pelo stripping eletroquímico e sinal da $m/z = 44$, respectivamente, foram utilizados para o calculo de K^* considerando o envolvimento de 2 elétrons da reação:

$$K^* = n \frac{Q_i}{Q_f} \quad (8)$$

$$I_f = n \frac{I_i}{K^*} \quad (9)$$

O calculo da constante de calibração é apresentado no anexo desta tese.

O protocolo para a modificação com Sn pelo método de *upd* era executado de forma similar a descrita anteriormente, porém após a deposição da monocamada o eletrólito era retirado e a célula lavada por pelo menos três vezes antes da adição do volume final do eletrólito.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ELETRO-OXIDAÇÃO DE ÁCIDO FÓRMICO EM INTERMETÁLICOS ORDENADOS DE PLATINA E ESTANHO

Nos tópicos a seguir serão apresentados os resultados da eletro-oxidação de ácido fórmico em superfície de $\text{Sn}_{\text{ad}}\text{-Pt}$, modificada por deposição em regime de subtensão e intermetálicos ordenados de Pt-Sn , sendo estes resultados comparados entre si e com a superfície policristalina de platina. A discussão será pautada em comparação entre o regime estacionário e o regime oscilatório, fazendo uso das técnicas de voltametria cíclica e cronopotenciometria, em célula eletroquímica comum e acoplada com espectrometria de massas *on line* (DEMS). Finalmente, com o auxílio de simulações numéricas foram extraídas informações não acessíveis pelas técnicas mencionadas anteriormente.

Os resultados apresentados nas seções 3.1.1 e 3.2.1 foram parcialmente publicadas nos periódicos Catalisys Communication vol.30, pag.23-26, 2013 e ChemPhysChem vol.15, pag.1753-1760, 2014, respectivamente.

4.1.1 AVALIAÇÃO DA VELOCIDADE DE ENVENENAMENTO EM ELETRODOS INTERMETÁLICOS ORDENADOS

A Figura 7 apresenta os perfis voltamétricos do eletrodo intermetálico ordenado Pt_3Sn e do eletrodo de platina policristalina não modificada.

Figura 7 - Voltamograma cíclico para a platina (linha preta) e Pt_3Sn (linha vermelha) em (a) e (b) solução aquosa de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, velocidade de varredura de $0,05 \text{ V s}^{-1}$, e (c) primeiro ciclo após adição ácido fórmico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em potencial controlado em $0,07 \text{ V}$, velocidade de varredura de $0,005 \text{ V s}^{-1}$ e temperatura de 25°C .

As voltametrias na Figura 7a ilustram a corrente em uma janela de potencial restrita ao processo de adsorção e dessorção de íons hidrogênio e da dupla camada ($0,05 \text{ V}$ a $0,50 \text{ V}$), em platina pura observam-se os picos característicos destes processos (linha preta). A adição de estanho à platina produzindo um intermetálico promove alterações eletrônicas e estruturais, as quais afetam a interação Pt-H , [97] de forma que os picos de adsorção e dessorção de

hidrogênio não são detectados no perfil voltamétrico (linha vermelha), [98,99] a corrente atinge um mínimo neste intervalo de potencial, provavelmente devido à adsorção de sulfato. [100] A ligação Sn-H não ocorre devido à alta afinidade dos sítios de estanho pela molécula de água, Sn-H₂O, a qual é rapidamente oxidada para OH em potenciais próximos de 0,30 V. Este processo é reversível dentro da janela de potencial da Figura 7a. [100] Outra característica importante é o aumento da corrente na região dupla camada elétrica entre 0,32 V a 0,50 V em relação à platina não modificada. Os voltamogramas são similares aos obtidos em platina policristalina modificada pelo método de deposição em regime de sobtensão.

Para verificar a transformação da superfície em altos potenciais, após a estabilização da superfície entre 0,05 V a 0,50 V por 100 ciclos a 0,05 V s⁻¹ o potencial de limite superior foi reprogramado para 1,0 V, Figura 7b, quando o sistema visita altos valores de potencial os átomos de estanho da superfície tendem a sofrer com o processo de oxidação, presumivelmente formando óxidos que permanecem adsorvidos (SnO e SnO₂) ou sendo lixiviados da superfície para a solução como íons de estanho (IV). [101] Como consequência as correntes da região de hidrogênio aumentam resultando em um perfil com um máximo de corrente entre 0,05 V a 0,50 V que sugere maior adsorção e dessorção de hidrogênio. Em 0,77 V e 0,50 V surgem picos de oxidação e redução, respectivamente, relacionados principalmente com a oxidação/redução dos sítios de estanho, visto que em 0,80 V não se observa picos de redução relacionados à platina na varredura negativa. Se por um lado este fato pode atestar a alta atividade de eletrodo intermetálico, pode também indicar a possibilidade de dissolução do estanho. Entretanto, a superfície se mostrou estável quando submetida a voltametrias cíclicas até 0,50 V, e o pré-tratamento, descrito com detalhes na parte experimental deste texto, assegura reprodutibilidade no perfil voltamétrico e nas oscilações de potencial, que serão descritas nos parágrafos seguintes.

Como pode ser visto na Figura 7c, o uso do eletrodo Pt₃Sn antecipa consideravelmente a eletro-oxidação do ácido fórmico e os valores de corrente são claramente distinguíveis em potenciais tão baixos quanto 0,35 V. O efeito catalítico é fundamentalmente atribuído à combinação de efeitos geométrico e eletrônico, e à formação antecipada de espécies oxigenadas nos sítios de estanho que auxiliam a oxidação de espécies carbonáceas residuais adsorvidas na platina, via efeito bifuncional. [102,103]

A Figura 8 apresenta séries temporais de potencial obtidas durante a eletro-oxidação do ácido fórmico em eletrodos de Pt₃Sn e Pt, para diferentes valores de corrente aplicadas.

Figura 8 - Séries temporais durante a eletro-oxidação de ácido fórmico em superfícies de (a) Pt_3Sn e em (b) Pt pura. $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{HCOOH}] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Temperatura de 25 °C.

As oscilações são bastante reprodutíveis, comprovando a qualidade da metodologia e, principalmente, a estabilidade do eletrodo intermetálico. Comparando as características principais da dinâmica oscilatória, amplitude, frequência e modulação, envolvendo a superfície de Pt_3Sn , com o comportamento já conhecido da dinâmica oscilatória em platina, [50] pode-se observar que o eletrodo intermetálico de Pt_3Sn , afeta fortemente as oscilações de potencial. Somente em altos valores de corrente aplicada podem ser detectadas algumas semelhanças entre o perfil oscilatório dos dois eletrodos. Além da diferença na modulação ou formato de cada ciclo, alguns aspectos como a menor frequência de oscilação (cerca de dez vezes) e os baixos valores de potencial atingidos durante cada ciclo caracterizam a dinâmica no eletrodo intermetálico Pt_3Sn .

Como discutido anteriormente, estas características são consequência direta da alta atividade do intermetálico Pt_3Sn frente à reação de eletro-oxidação do ácido fórmico. Um aumento significativo do número de ciclos total foi encontrado para o eletrodo intermetálico. No valor mais baixo de corrente estudado, $0,88 \text{ mA cm}^{-2}$, o número de ciclos foi de 295 para a Pt_3Sn e 64 para a Pt. O tempo total da série também aumenta de 20-30 min em eletrodos de platina para aproximadamente 12 horas em eletrodos de Pt_3Sn . Deve-se salientar que o número de ciclos contabilizados para o caso da platina foram os que apresentaram uma modulação com período simples, de acordo com aquelas apresentadas na Figura 8b. A série temporal para a eletro-oxidação de ácido fórmico em platina passa de período simples para

período do tipo misto, assim foram somente contabilizados ciclos com período simples para a platina não modificada.

Os resultados mostrados até aqui estão de acordo com recentes estudos realizados por H. Varela e colaboradores [51,55,56,71] que descreve a estabilidade de osciladores eletroquímicos considerando longos intervalos de tempo durante a oscilação de moléculas orgânicas pequenas, “*long-term stability*”. A estabilidade está relacionada com o acúmulo de espécies oxigenadas na superfície do eletrodo. O aumento expressivo do número de ciclos, no eletrodo de Pt₃Sn, pode ser devido aos menores valores de potenciais visitados durante a oscilação, que por sua vez está relacionado com a formação prematura de espécies oxigenadas nos sítios de estanho. Em termos práticos, a estabilização dos ciclos de um sistema oscilatório, considerando-se a morfologia e frequência das oscilações, é de fundamental importância para o bom funcionamento de um dispositivo que trabalhe em regime oscilatório. [104] Este aspecto será enfatizado na próxima seção, que trata da eletro-oxidação oscilatória do ácido fórmico em intermetálicos de PtSn, na proporção de 1:1.

Em linhas gerais, o mecanismo das oscilações de potenciais durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, ocorre pelo acúmulo de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo, sendo estas reagentes, intermediários ou produtos da reação principal. Como a corrente é mantida constante pelo potenciostato, o aumento do recobrimento das espécies que bloqueiam sítios, faz com que o potencial do eletrodo aumente. Em potenciais suficientemente altos, ocorre a formação de espécies oxigenadas e as espécies que boqueiam a superfície são oxidadas. A liberação de sítios ativos causa um decréscimo no potencial do eletrodo e o ciclo reinicia. Baseado nesta descrição simplificada, ainda que realista, a evolução temporal do potencial do eletrodo durante as oscilações reflete a velocidade na qual a população de espécies adsorvidas no eletrodo muda com o tempo. Em particular, no trecho do ciclo no qual o potencial aumenta, a derivada do potencial em relação ao tempo, dU/dt , pode informar a velocidade do envenenamento da superfície.

A Figura 9 apresenta a evolução de dU/dt em função de U para os eletrodos de Pt_3Sn (linha vermelha) e Pt (linha preta).

Figura 9- Perfis de dU/dt versus U e de U versus t para Pt_3Sn (linhas vermelhas) e para Pt (linhas pretas), em diferentes correntes aplicadas. Intervalos das series usadas são mostrados nos painéis de (a1)-(d1). Dados extraídos da Figura 8.

Um ciclo de cada série temporal apresentada na Figura 8 foi selecionado, dentro do intervalo de estabilidade das séries, estes são apresentados no painel ao lado direito da Figura 9 (a1)-(d1). Somente os pontos entre o potencial de mínimo e máximo de cada ciclo foram usados para o cálculo de dU/dt . A separação da janela de potencial entre cada eletrodo é claramente visível na Figura 9. Para o eletrodo de Pt_3Sn a razão dU/dt inicialmente diminui e permanece constante próxima do zero quando o potencial aumenta. Por outro lado, a razão dU/dt para o eletrodo de platina aumenta com o aumento do potencial. O aumento da corrente aplicada praticamente não afeta o aspecto geral das curvas. Quantitativamente, o processo de envenenamento é inferido pelo aumento do potencial, que é cerca de 11 vezes menor para a Pt_3Sn , a $0,44 \text{ mA cm}^{-2}$. Este valor decresce com a corrente aplicada e chega a cerca de 2 a $1,80 \text{ mA cm}^{-2}$.

Como discutido anteriormente, o valor máximo de dU/dt ocorre no valor mais baixo de potencial para o eletrodo de Pt_3Sn e mais alto para o eletrodo de platina. Como a corrente aplicada está normalizada pela quantidade de sítios de platina, e neste caso, a adsorção do veneno ocorre somente nesses sítio, [102] espera-se que a razão dU/dt esteja relacionada com

a razão de envenenamento da superfície. Em platina, a velocidade de envenenamento é maior em altos potenciais, mais precisamente na região de aumento abrupto de potencial durante o ciclo. Como será discutido na seção de modelos e simulações, as espécies cujo recobrimento aumenta nesta região são HCOO_{ad} e OH_{ad} , sendo estas as responsáveis pela alta razão dU/dt em potenciais próximos de 0,68 V em platina. Deve-se enfatizar que o fenômeno aqui discutido é genuinamente de não-equilíbrio, auto-organizado e, como tal, representa uma resposta interna do sistema ao fluxo de corrente imposto na interface eletrodo/solução.

4.1.2 OSCILAÇÕES DE LONGA DURAÇÃO EM ELETRODOS INTERMETÁLICOS DE PLATINA E ESTANHO

Os intermetálicos de Pt-Sn na proporção 1:1 são considerados mais estáveis que outros em diferentes proporções, sendo bastante estudados em eletrocatalise. [78,80,82,105] Com o intuito de analisar os processos de oxidação e possível dissolução que ocorrem no intermetálico PtSn foi adotada uma metodologia experimental na qual um incremento de 0,05 V é somado ao potencial de vértice máximo de potencial da voltametria inicial, 0,50 V, até atingir o potencial de vértice máximo de 1,0 V. O resultado destes experimentos é apresentado na Figura 10a.

Figura 10 - Voltametria cíclica para o intermetálico PtSn com acréscimo de 0,05 V a cada ciclo, ao vértice máximo, até o limite de 1,0 V. (b) densidade de carga para o processo de redução para cada ciclo em função do potencial.

Nota-se que o aumento do vértice superior da voltametria provoca uma mudança na superfície do intermetálico, não somente pelo aumento das correntes anódicas e catódicas, mas, principalmente, pelo aumento nos valores de corrente da dupla camada. A carga do pico catódico a cada ciclo foi calculada e é apresentada na Figura 10b. Toda a carga catódica calculada, considerando a linha de base da Figura 10a, foi atribuída aos processos de oxidação que ocorreram durante a varredura positiva. Assim, um aumento na carga catódica, é consequência de um aumento prévio dos processos de oxidação, dos produtos que permaneceram na superfície. Acima de 0,50 V, a carga de redução aumenta seguindo uma tendência linear que é interrompida em dois pontos, próximo de 0,68 V e 0,92 V, formando três regiões com diferentes coeficientes angulares. Em termos mecanísticos, em baixos valores de potencial os sítios de estanho ativam as moléculas de água, o que facilita a formação de espécies oxigenadas, r2:

Próximo de 0,70 V, a taxa de variação aumenta, presumivelmente, devido à formação de óxido de estanho II, reação 3:

Acima de 0,90 V a taxa de variação diminui para o processo de redução, da conseguinte formação de óxido de estanho IV, reação 3:

Considerando que a dissolução de estanho ocorre pela formação da espécie com maior estado de oxidação e a difusão desta para a solução, $\text{Sn}^{4+}_{\text{aq}}$:

tem-se que a carga de redução das espécies oxigenadas ao longo da varredura negativa deveria diminuir. Entretanto, há uma tendência de formação de *plateau* em altos potenciais de vértice provavelmente devido à estabilização dos óxidos de estanho na superfície.

A Figura 11 apresenta a voltametria linear para os eletrodos de PtSn e Pt no eletrólito base ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$) e após a adição de um volume de ácido fórmico resultando em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A alta atividade do PtSn para eletro-oxidação do ácido fórmico é claramente observada, nos altos valores de corrente em toda janela de potencial estudada e devido à diminuição do potencial de início da oxidação, *onset potential*.

Figura 11 - Perfil da voltametria linear, $0,05 \text{ V s}^{-1}$, para os eletrodos de PtSn (linha vermelha) e Pt (linha preta) em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (linha pontilhada) e após a adição de ácido fórmico (linha contínua) na concentração final de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Temperatura de 25°C .

A Figura 12 mostra o efeito da corrente aplicada na eletro-oxidação oscilatória da ácido fórmico em eletrodos intermetálicas de PtSn.

Figura 12 - Séries temporais de potencial para a eletro-oxidação do ácido fórmico em eletrodos de PtSn, em diferentes correntes aplicadas. Em eletrólitos de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e HCOOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 25°C .

As séries temporais apresentadas foram obtidas em um único experimento, utilizando a mesma superfície de PtSn. O intervalo de tempo monitorado para cada série foi de aproximadamente 1 (uma) hora, tempo suficiente para se obter um padrão oscilatório estável. A metodologia para a obtenção de cada série consistiu em submeter o eletrodo a 10 ciclos de 0,05 V a 0,50 V à 0,10 V s⁻¹. Este protocolo, incluindo as condições descritas na parte experimental, assegura a obtenção de séries temporais com boa reprodutibilidade.

Séries com período simples foram observadas por praticamente todo o intervalo de tempo e corrente aplicada e são consideravelmente diferentes daquelas encontradas para a platina em condições experimentais comparáveis, ver Figura 8b. A maior parte do ciclo permanece no potencial de limite superior, enquanto que para a platina o sistema reside principalmente em baixos potenciais. Estas oscilações são muito parecidas com as apresentadas na sessão anterior para o eletrodo intermetálico de Pt₃Sn. O principal efeito causado pela presença do estanho é a alta estabilidade dos ciclos oscilatórios. Na densidade de corrente de 0,28 mA cm⁻², as oscilações persistem por mais de 40 horas com aproximadamente 2200 ciclos. A duração e o número de ciclos geralmente decrescem com a corrente aplicada, como observado na Figura 13, que apresenta séries temporais de potencial completas obtidas com diferentes valores de corrente aplicada. A quantidade de ciclos é mais que 7 vezes maior do que a encontrada para o eletrodo intermetálico de Pt₃Sn, com 300 ciclos e aproximadamente 12 h de duração.

Figura 13 - Séries temporais de potencial completas obtidas durante a eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos de PtSn em diferentes densidades de correntes.

A Figura 14 apresenta a evolução temporal dessas oscilações de longa duração. São apresentadas diferentes trechos da série temporal na densidade de corrente de $0,28 \text{ mA cm}^{-2}$, Figura 14a, o atrator reconstruído, Figura 14b, e a evolução temporal da frequência das oscilações, Figura 14c.

Figura 14 - Evolução temporal das oscilações de potencial com $j = 0,28 \text{ mA cm}^{-2}$ (a). Atratores 2D reconstruídos com tempo de atraso de $0,96 \text{ s}$ (b). Evolução temporal da frequência de oscilação (c). Condições experimentais da Figura 11.

Observa-se que as oscilações de período simples dominam toda a dinâmica oscilatória e somente uma pequena mudança na modulação é observada ao longo do tempo com um deslocamento lento para regiões de alto potencial. Em termos de amplitude de oscilações, o aumento para valores de potenciais mais altos é a principal característica, como visto na Figura 14b. O aumento da janela de potencial, visitado em cada ciclo, ao longo do tempo está de acordo com estudos prévios realizados em meio ácido. [51,54–56] A Figura 14c mostra que a frequência decresce com o tempo; ademais, a frequência para o caso da platina também decresce com o tempo, considerando o início das oscilações com período simples. Em estudos realizados com platina e metanol, as oscilações de período simples encontradas praticamente

não são afetadas pelo *drift*. [55,58,71] Todas as características afetadas pelo efeito espontâneo do *drift* lembram aquelas associadas com o aumento da corrente aplicada. De fato, como observado por Tributsch *et al.*, [106] nota-se uma considerável similaridade fenomenológica entre os transientes de tempo e a varredura de corrente, sugerindo que o *drift* espontâneo no tempo é equivalente aquele encontrado em regime galvanostático. Os autores descrevem a variação lenta dos parâmetros como um processo de passivação da superfície, no qual leva ao aumento da densidade de corrente local, assim, atribuem o *drift* a um fenômeno de superfície, e não de transporte ou outro efeito da do seio do eletrólito. [106] Esta conclusão também foi apoiada por Okamoto *et al.* [66,107,108] no contexto da eletro-oxidação oscilatória de ácido fórmico em platina.

Na Figura 15 são apresentadas as frequências de oscilação e os valores de dU/dt máximos obtidos para o intermetálico PtSn. Observa-se uma tendência de aumento e um máximo em altos valores de corrente aplicada. Como será discutido na próxima seção, o eletrodo de platina apresenta uma tendência de aumento exponencial da frequência de oscilação e valores de dU/dt , e eletrodos de $PtSn_{ad}$, com $\theta_{Sn} \approx 0,64$, as frequências e valores de dU/dt tendem a diminuir com a corrente aplicada. Isto é um indício da grande diferença entre as propriedades superficiais dos intermetálicos comparados às superfícies de Pt e $PtSn_{ad}$.

Figura 15 - Valores de dU/dt para a eletro-oxidação oscilatória de ácido fórmico em intermetálicos de PtSn, correspondentes à região estável de oscilação e a frequência média de oscilação. Dados extraídos da Figura 12.

Com o intuito de analisar a quantidade de ácido fórmico consumido durante as oscilações de longa duração, sua concentração foi estimada por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC). Duas amostras foram retiradas por experimento, antes e depois da obtenção das séries de potencial. O decréscimo da concentração de ácido fórmico foi menor do que 10%, o qual, considerando a concentração inicial de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ usada, não pode ser responsabilizado pelo *drift* observado. Desta forma, conclui-se que a lenta e espontânea variação dos parâmetros está associada com processos de superfície, ao invés daqueles relacionados com o consumo de ácido fórmico na solução, de acordo com estudos prévios em sistemas oscilatórios com curto tempo de duração. [54–56,71,106,108]

Examinadas as principais características da eletro-oxidação oscilatório do ácido fórmico em eletrodos de PtSn e o papel chave da superfície no fenômeno do *drift*, se torna claro que a presença do estanho diminui a ação do *drift*, que retarda as mudanças na composição da superfície em cada ciclo. Em meio ácido, as principais espécies que bloqueiam a superfície são monóxido de carbono, formiato e as espécies oxigenadas. O aumento da catálise nos eletrodos intermetálicos está relacionada à maior tolerância ao envenenamento por CO_{ad} . [79,105,109] Assim, a liberação de sítios de platina favorece a adsorção e a oxidação de HCOO_{ad} , uma etapa lenta dependente de sítios livres de platina. [7,110] Em particular, as espécies oxigenadas se tornam inertes quando ocorre um fenômeno conhecido como *place exchange*, [55,56,111] no qual as espécies oxigenadas são inseridas dentro do

retículo cristalino da platina. A formação de espécies oxigenadas sobre o estanho ocorre em baixos valores de potencial. Isto evita com que o eletrodo atinja valores altos de potenciais, prevenindo a desativação de sítios de platina pelo *place exchange* resultante do processo de oxidação.

Na próxima seção serão exploradas as hipóteses mecanísticas e colocadas em teste alguns argumentos apresentados anteriormente usando um modelo para eletro-oxidação do ácido fórmico similar ao encontrado na literatura para a eletro-oxidação oscilatória do ácido fórmico. [7,64,92]

4.2 FORMULAÇÃO DO MODELO E SIMULAÇÕES NUMÉRICAS

O seguinte mecanismo é baseado em um modelo proposto por Mukouyama *et al.* [7] o qual incorpora resultados experimentais usando espectroscopia na região de infra-vermelho *in situ*, SEIRAS na configuração de ATR. O modelo será usado nos diferentes tipos de eletrodos apresentados nesta Tese; platina, intermetálicos, e platina modificada com estanho ad-átomos.

A formação de formiato adsorvido em ponte, desidrogenação do ácido fórmico, ocorre pela adsorção em dois sítios de platina pelos átomos de oxigênio, r6, e sua conversão a CO₂, r7, necessita de um sítio ativo adicional, sendo, uma etapa dependente do potencial.

A etapa de desidratação do ácido fórmico requer pelo menos dois átomos de platina, r8.

Ao invés da adsorção de água em sítios de platina adotada no modelo original, foi adotada aqui a adsorção de OH, representando as espécies oxigenadas, r9. A escolha não afeta de maneira significativa os principais resultados. [65] A etapa de *Langmuir-Hinshelwood* da produção de CO₂ é representada pela reação r10.

As reações de r6-r10 acontecem em sítios de platina. Nos átomos de estanho ocorre a formação antecipada de espécies oxigenadas, r11, e há uma segunda etapa de *Langmuir-Hinshelwood* entre CO adsorvido em platina e OH adsorvido em estanho, r12.

A reação r12 corresponde ao mecanismo bifuncional entre Pt – CO e Sn – OH. Entretanto, assume-se que a presença do estanho também influencia as outras etapas

envolvendo somente sítios de platina, *e.g.*, o equilíbrio entre o ácido fórmico e formiato adsorvido em ponte, desidrogenação, e a desidratação do formando CO_{ad} .

A evolução temporal do recobrimento de formiato (θ_{fte}), monóxido de carbono (θ_{CO}) e espécies hidroxilas (θ_{OH}) na platina é descrita por:

$$d\theta_{\text{fte}}/dt = k_3\theta_{\text{vPt}}^2 - k_{-3}\theta_{\text{fte}} - k_4\theta_{\text{fte}}\theta_{\text{vPt}} \quad (10),$$

$$d\theta_{\text{CO}_L}/dt = k_5\theta_{\text{vPt}}^2 - k_5\theta_{\text{CO}_L}\theta_{\text{OH}_{\text{Pt}}} \quad (11),$$

$$d\theta_{\text{OH}_{\text{Pt}}}/dt = k_6\theta_{\text{vPt}} - k_{-6}\theta_{\text{OH}_{\text{Pt}}} - k_7\theta_{\text{CO}_L}\theta_{\text{OH}_{\text{Pt}}} \quad (12)$$

em que as constantes de velocidade efetivas, k_i , incorporam a concentração de ácido fórmico na solução, considerada constante. Para contabilizar os sítios de estanho, foi incluída a evolução do recobrimento de OH_{ad} nos sítios de estanho, de acordo com a etapa (r11) e sua influência no recobrimento de CO_{ad} nos sítios de platina, etapa (r12).

$$d\theta_{\text{OH}_{\text{Sn}}}/dt = k_8\theta_{\text{vSn}} - k_{-8}\theta_{\text{OH}_{\text{Sn}}} - k_9\theta_{\text{CO}_L}\theta_{\text{OH}_{\text{Sn}}} \quad (13),$$

$$d\theta_{\text{CO}_L}/dt = k_3\theta_{\text{vPt}}^2 - k_7\theta_{\text{CO}_L}\theta_{\text{OH}_{\text{Pt}}} - k_9\theta_{\text{CO}_L}\theta_{\text{OH}_{\text{Sn}}} \quad (14)$$

A equação de balanço de carga que considera todas as etapas faradáicas é descrita como:

$$\frac{dU}{dt} = j/C_{\text{dl}} - Fh/C_{\text{dl}} (k_9\theta_{\text{vPt}} + k_1\theta_{\text{vPt}}^2 - k_{-1}\theta_{\text{fte}} + k_2\theta_{\text{fte}}\theta_{\text{vPt}} + k_4\theta_{\text{vPt}} - k_{-4}\theta_{\text{OH}_{\text{Pt}}} + k_5\theta_{\text{CO}_L}\theta_{\text{OH}_{\text{Pt}}} + k_6\theta_{\text{vSn}} - k_{-6}\theta_{\text{OH}_{\text{Sn}}} + k_7\theta_{\text{CO}_L}\theta_{\text{OH}_{\text{Sn}}}) \quad (15)$$

Onde U é o potencial, j é a densidade de corrente aplicada, C_{dl} é a capacidade da dupla camada, F é a constante de Faraday (96486 C mol^{-1}) a h é o número total de sítios superficiais por unidade de área ($2.2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$, assumido para platina policristalina pura e plana). Os valores da capacitância da dupla camada utilizados foram de $80 \mu\text{F cm}^{-2}$, valores baseados em modelos anteriores. [7,65] A velocidade de uma reação eletroquímica no potencial U nos formalismos da equação de *Butler-Volmer* é dada por:

$$k_i = k_i^0 \exp [\alpha_i n_i F (U - E_i^{0'}) / RT] \quad (16a),$$

$$k_{-i} = k_{-i}^0 \exp [-(1 - \alpha_i) n_i F (U - E_i^{0'}) / RT] \quad (16b),$$

para os processos de oxidação (16a) e redução (16b). Por conveniência, a equação da constante de velocidade foi reescrita na forma [7]:

$$k_i = \exp [a_i(U - E_i)] \quad (17),$$

onde

$$a_i = \alpha_i n_i F / RT \quad \text{e} \quad E_i = E_i^{0'} + \ln (1/k_i^0) / a_i \quad (18)$$

Os parâmetros a_i e E_i foram otimizados para se ajustar à frequência, amplitude e modulação das oscilações, bem como os valores de potencial e intervalo de corrente onde as oscilações são observadas. Alguns dos valores apresentados para a Pt estão de acordo com aqueles publicados por Mukouyama *et al.* [7] As equações diferenciais ordinárias foram numericamente integradas com o método *NDSolve* incluso no programa *Mathematica 9.0* (licença do *software* adquirida pela USP).

4.2.1 SIMULAÇÕES NUMÉRICAS: INTERMETÁLICOS *PtSn*

Na Tabela 1 estão os valores dos parâmetros usados nas simulações que melhor se ajustam aos dados experimentais obtidos em modo galvanostático.

Tabela 1 - Parâmetros a_i (em V^{-1}) e E_i (em V) usados nas simulações numéricas da eletro-oxidação oscilatória do ácido fórmico em eletrodos de platina e intermetálicos de PtSn.

	a_1	a_{-1}	a_2	a_3	a_4	a_{-4}	a_5	a_6	a_{-6}	a_7
<i>Pt</i> *	16	-24	6.1	-1	7	-16	39	-	-	-
<i>PtSn</i>	16	-24	4,8	-3	7	-16	39	7	-16	39
	E_1	E_{-1}	E_2	E_3	E_4	E_{-4}	E_5	E_6	E_{-6}	E_7
<i>Pt</i> *	0,33	0,33	0,01	0	0,68	0,68	0,72	-	-	-
<i>PtSn</i>	0,12	0,33	0	0	0,68	0,68	0,72	0,55	0,55	0,60

*Os parâmetros da simulação para o eletrodo de platina foram baseados na ref.[7]

A Figura 16 compara as séries temporais de potencial para a eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos de Pt e PtSn. Em linhas gerais, existe uma qualitativa similaridade entre os dados simulados e experimentais, e todas as características oscilatórias (amplitude, frequência e modulação) foram reproduzidas pelo modelo. Como mencionado, o modelo de base, desenvolvido por Mukouyama *et al.* foi previamente validado por experimentos e simulações em eletrodos de platina. [7] Neste caso, o bom ajuste encontrado para o eletrodo de PtSn corrobora o papel dos sítios de estanho incorporados no modelo via etapas (r11) e (r12).

Figura 16 - Séries temporais de potencial experimental (a) e simuladas (b) para a eletro-oxidação oscilatória de ácido fórmico em eletrodos de PtSn (linha vermelha) e Pt (linha preta). Corrente aplicada de 0,10 mA. Condições experimentais como mostradas na Figura 12.

O efeito exercido pela corrente aplicada na frequência média de oscilação nos experimentos e nas simulações é ilustrado na Figura 17. Novamente, experimento e simulação estão em bom acordo, considerando o grande número de parâmetros envolvidos no modelo. Apesar da discrepância entre as densidades de corrente experimentais e simuladas, provavelmente causada pela dificuldade em estimar a área e a capacitância experimentalmente, a frequência absoluta tem valores similares e a tendência global observada nos experimentos é reproduzida nas simulações.

Um aumento de corrente resulta em uma alta frequência de oscilação, exceto para a PtSn, em que, próximo do limite máximo de corrente estudado, uma leve diminuição da frequência é observada. Um aumento da frequência de oscilação com a distância do equilíbrio termodinâmico é observado para a maioria dos sistemas eletroquímicos. [50,68] Um aumento de frequência na oscilação com a velocidade de fluxo também foi encontrado para alguns sistemas químicos. [112,113]

Figura 17 - Frequência média para as séries temporais obtidas para a eletro-oxidação de ácido fórmico, experimentais e simuladas, em diferentes densidades de corrente em eletrodos de (a) PtSn e (b) Pt. Condições experimentais da Figura 7.

As Figura 16 e Figura 17 atestam a validade do modelo aqui descrito para a eletro-oxidação oscilatória de ácido fórmico em eletrodos de PtSn e Pt. O modelo fornece detalhes das espécies químicas superficiais associadas com a mitigação do envenenamento em longo prazo e a concomitante estabilização das oscilações de potencial. Na Figura 18 são apresentados os perfis simulados de recobrimento das espécies em ambas as superfícies e o perfil do potencial do eletrodo. Na Figura 16 foram apresentadas as séries temporais de potencial, na Figura 17 as oscilações são discutidas em termos da população de adsorbatos em ambas as superfícies.

Figura 18 - Simulação da evolução temporal do potencial do eletrodo e recobrimento de adsorbatos em eletrodos intermetálicos de PtSn em (a) 5, (b) 25, (c) 50, e (d) 90 $\mu\text{A cm}^{-2}$, e em Pt em (e) 5, (f) 25, (g) 100, e (h) 200 $\mu\text{A cm}^{-2}$. As cores correspondem ao potencial (azul), recobrimento de CO_{ad} (laranja), HCOO_{ad} (vermelho), OH_{ad} em platina (preto) e em estanho (cinza).

A evolução de recobrimento de CO, em baixos valores de corrente, o valor médio em torno do qual este oscila é comparável, mas com o aumento da corrente, a cobertura média de CO_{ad} diminui mais do que no eletrodo de platina. O recobrimento de CO_{ad} oscila com alta amplitude em eletrodos de PtSn para todas as correntes. A população de OH_{ad} em eletrodos de é praticamente nula, e torna-se ainda menor em eletrodos de PtSn. A amplitude de recobrimento de OH nos sítios de estanho é consideravelmente alta e aumenta com a corrente aplicada. A interação entre OH_{ad} e CO_{ad} é um tanto aparente em eletrodos de PtSn, onde o recobrimento de CO atinge um máximo e logo decresce seguido do máximo de recobrimento de OH_{ad} em átomos de estanho. Um processo similar ocorre na platina, mas o alto recobrimento de CO (e baixa atividade) é uma consequência da formação tardia de espécies oxigenadas no eletrodo de platina, como discutido anteriormente.

O recobrimento de formiato aumenta com a corrente aplicada em ambos os casos, mas a amplitude de oscilação em eletrodos de PtSn é cerca de duas vezes maior, de acordo com estudos experimentais e simulados prévios, onde o recobrimento de HCOO_{ad} oscila em sincronia com o potencial do eletrodo. [7] Em eletrodos de PtSn as oscilações de potencial e HCOO_{ad} se mantêm em fase, mas as morfologias diferem quando comparado ao eletrodo de platina, particularmente em termos do potencial do eletrodo. Este último coincide com o máximo de OH_{ad} em átomos de estanho. Os recobrimentos de OH e HCOO_{ad} estão em fase com o potencial do eletrodo, pois a formação destes adsorbatos envolverem transferência de carga, etapas r6, r9 e r11. Por outro lado, a formação de CO, etapa r8, consiste somente na desidratação do ácido fórmico. Em resumo, a ocorrência da oxidação da água em baixos potenciais em eletrodos de PtSn, r11, comparado aos eletrodos de platina, r9, e os correspondentes parâmetros na Tabela 1, mudam dramaticamente a evolução temporal dos adsorbatos na superfície. Ademais, a alta atividade dos eletrodos de PtSn parece ter também influência de outros fatores como o efeito eletrônico e geométrico. [109]

Além da importância fundamental do entendimento dos processos aqui discutidos é o avanço na obtenção e uso de superfícies com propriedades específicas. Alguns exemplos de possíveis aplicações incluem a conversão de energia química em elétrica e energia química em mecânica. Um exemplo é o uso de osciladores eletroquímicos auto-organizados para melhorar o funcionamento de células a combustível de membrana polimérica. Osciladores eletroquímicos altamente estáveis podem ser usados em sistema baseados em compósitos iônicos polímero-metal (*ionic polymeric membrane composites* - IPMC). [72,114] As

aplicações de IPMC incluem sistemas que regulam a dosagem de medicamentos dentro do organismo e biosensores, [115] certamente serão beneficiadas por sistemas oscilatórios estáveis. Um comportamento oscilatório que se mantém por muitos ciclos é uma propriedade desejável em varias aplicações. Infelizmente, relativamente poucos sistemas possuem este atributo. Kurin-Csörgei *et al.* [104] sugerem um método para criar oscilações periódicas em um sistema no qual a dinâmica intrínseca produz somente comportamento monotônico e estável. Se uma variável, conhecida como oscilador central, *core oscillator*, é capaz de deslocar a posição de um equilíbrio rápido, dentro do sistema alvo sem perturbar significativamente a reação principal, a espécie alvo pode ser forçada a oscilar em uma frequência próxima daquela do oscilador central. Neste tipo de sistema, osciladores eletroquímicos de longa duração podem ser excelentes candidatos para o oscilador central.

4.2.2 MODELO DA ELETRO-OXIDAÇÃO DE ÁCIDO FÓRMICO REVISTO

Este modelo foi recentemente revisto e o terceiro caminho de oxidação *via* íons formiato foi adicionado, r13-r14, que corresponde a quase toda corrente de oxidação em superfície de platina. [13,14] A adsorção e a oxidação do íon formiato são consideradas rápidas e nenhum intermediário adsorvido foi identificado, [12] assim, o recobrimento desta espécie não é contabilizada no modelo.

As oscilações no recobrimento das populações na superfície e potencial do eletrodo simuladas com o modelo revisado são apresentadas na Figura 19 e os parâmetros usados nas simulações numéricas estão sumarizados Tabela 2.

Figura 19 - Série temporal simulada para eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos intermetálicos de PtSn com densidade de corrente aplicada de $0,6 \text{ mA cm}^{-2}$, incluindo as oscilações de recobrimento superficial de HCOO_{ad} (linha vermelha), CO_{ad} linear (linha laranja), $\text{OH}_{\text{ad,Sn}}$ (linha cinza), $\text{OH}_{\text{ad,Pt}}$ (linha tracejada preta) e sítios livres de platina (linha verde).

Tabela 2 - Parâmetros a_i (em V^{-1}) e E_i (em V) usados nas simulações no modelo revisado da eletro-oxidação oscilatória do ácido fórmico em eletrodos intermetálicos de PtSn. A terceira *via* corresponde aos parâmetros a_{14} e E_{14} .

	a_6	a_{-6}	a_7	a_8	a_9	a_{-9}	a_{10}	a_{11}	a_{-11}	a_{12}	a_{14}
Pt	20	-20	8.8	-1	20	-20	25	-	-	-	12
PtSn	20	-20	6.8	-3	20	-20	25	20	-20	25	12
	E_6	E_{-6}	E_7	E_8	E_9	E_{-9}	E_{10}	E_{11}	E_{-11}	E_{12}	E_{14}
Pt	0,30	0,30	0,02	0,40	0,66	0,66	0,78	-	-	-	0,40
PtSn	0,10	0,50	0,01	0,50	0,66	0,66	0,78	0,5	0,5	0,60	0,10

Não ocorrem mudanças significativas no comportamento das oscilações de recobrimento das espécies e potencial do eletrodo. Todos os aspectos discutidos acima continuam válidos, visto que somente as espécies adsorvidas é que dão forma às oscilações de potencial. A *via* direta de oxidação do íon formiato é a principal fonte de elétrons e não interfere na produção de sítios livres, mas faz uso deles durante a reação. Assim, a adsorção dos intermediários com maior escala de tempo na superfície inibem a reação principal e a superfície é novamente ativada com a dessorção oxidativa dos adsorbatos, CO_{ad} e $HCOO_{ad}$. Portanto, a principal diferença entre as simulações numéricas com os dois modelos está no intervalo de corrente onde é possível obter oscilações. A Figura 17 ilustra bem este fato ao comparar as frequências experimentais e simuladas em função da corrente aplicada. As correntes das séries simuladas são cerca de 10 vezes menores que as experimentais. Esta questão é prontamente resolvida com a adição da terceira *via* de oxidação do íon formiato ao modelo. Entretanto, o ajuste aos dados experimentais não é perfeito, provavelmente, devido à erros na especulação de parâmetros que envolvem os recobrimentos de CO_{ad} e $HCOO_{ad}$, em intermetálicos de PtSn.

4.3 ELETRO-OXIDAÇÃO DE ÁCIDO FÓRMICO EM ELETRODOS DE $PtSn_{ad}$

4.3.1 REGIME ESTACIONÁRIO: VOLTAMETRIA CÍCLICA E CRONO-AMPEROMETRIA

A Figura 20, apresenta voltamogramas cíclicos da eletro-oxidação do ácido fórmico em eletrodo de platina em velocidades de varredura de 10 mV s^{-1} a 200 mV s^{-1} .

Figura 20 – (a) Voltametria cíclica em eletrodos de platina para a eletro-oxidação do ácido fórmico, $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, (b) destaque para a região de baixo potencial. Eletrólito de H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 25°C .

Na Figura 20a, observa-se as tendências de aumento e diminuição das correntes de acordo com a região de potencial. O aumento da velocidade de varredura promove um aumento das correntes na região compreendida entre $0,35 \text{ V}$ a $0,75 \text{ V}$, no sentido positivo e negativo de varredura, e a diminuição das correntes em altos potenciais, $0,80 \text{ V}$ a $1,1 \text{ V}$. Os picos de corrente são deslocados para potenciais menos positivos em baixo potencial, entre $0,35 \text{ V}$ a $0,75 \text{ V}$, e mais positivo em alto potencial, $0,80 \text{ V}$ a $1,1 \text{ V}$.

As correntes observadas no voltamograma são oriundas de basicamente dois tipos de processos: os faradáicos e de adsorção na superfície do eletrodo. Os processos de adsorção, em meio ácido, incluem os prótons e os ânions em solução. Em baixa velocidade de varredura, as correntes faradáicas são muito maiores do que as correntes de adsorção. Entretanto, as correntes de adsorção são proporcionais à velocidade de varredura, enquanto que as correntes faradáicas são pouco afetadas. Em altas velocidades de varredura, acima de 5 V s^{-1} , somente os processos de adsorção podem ser identificados no perfil do voltamograma. [116,117]

A velocidade de varredura determina a construção da monocamada de adsorbato. Com o aumento da velocidade de varredura, os processos de adsorção irreversíveis são desfavorecidos, como a desidratação do ácido fórmico, frente aos processos que estão em equilíbrio na solução, adsorção do formiato em ponte, por exemplo. Assim, a 10 mV s^{-1} , a superfície é completamente envenenada na região de H-*upd* entre 0,05 V a 0,30 V e, em velocidades maiores, as correntes de adsorbatos (capacitiva) aumentam, principalmente a rápida adsorção/dessorção de prótons na região de H-*upd* em 200 mV s^{-1} . A reorganização da camada de CO, entre 0,25 V e 0,30 V, pode favorecer a adsorção de HCOO_{ad} em ilhas [22], esta configuração viabiliza a ação da *via* direta, ou seja, a reação de oxidação de íons formiato catalisada sobre sítios de platina. Desta forma, velocidades de varredura maiores podem favorecer a adsorção de formiato, aumentando as correntes e deslocando o pico para valores menos positivos de potencial, graças a menor quantidade de CO_{ad} na superfície.

As correntes de oxidação em altos potenciais se devem à maior oxidação de íons formiato. À medida que espécies oxigenadas são formadas, o mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood* entra em ação liberando sítios para a *via* direta de oxidação. Assim, a diminuição do pico de oxidação entre 0,80 V a 1,1 V e o deslocamento para potenciais mais positivos são atribuídos à maior limitação difusional dos íons formiato na dupla camada em consequência do aumento da velocidade de varredura. Ademais, a alta velocidade de varredura, pode dificultar a formação de espécies oxigenadas, o que resulta em menor saldo de sítios livres na superfície. [12]

Okamoto *et al.* verificaram que, em regime *quasi*-estacionário, $0,1 \text{ mV s}^{-1}$, o perfil apresenta somente um pico no sentido de varredura positiva e negativa, praticamente sem histerese, com potencial de início de oxidação em 0,4 V e máximo de corrente em 0,6 V. [118] Isto indica que a diminuição gradativa da velocidade de varredura mescla os dois

eventos em baixos e altos potenciais, descritos anteriormente. Inicialmente, o aumento lento do potencial permite a melhor acomodação da camada da CO_{ad} e, posteriormente, da camada de HCOO_{ad} , permitindo a oxidação pela via direta. Finalmente, varreduras lentas se encaixam na escala de tempo de formação de espécies oxigenadas, um processo lento a baixos potenciais que libera sítios pela remoção oxidativa de CO_{ad} .

Desta forma, altas velocidades de varredura agem em detrimento à formação de veneno, um processo irreversível e relativamente lento. Porém, favorece a adsorção de prótons e ânions e a formação de formiato adsorvido, processos reversíveis e relativamente rápidos.

Qualquer modificação superficial da platina irá resultar em uma diminuição da quantidade de veneno, na medida em que os modificadores provocam uma descontinuidade dos sítios ativos, conjunto de átomos dispostos em geometria peculiar (*ensemble effect*) [119], necessários para a reação de desidratação do ácido fórmico. A extensão da tolerância ao veneno depende da natureza e quantidade do metal adsorvido na superfície.

Na eletro-oxidação do ácido fórmico, o recobrimento ótimo de estanho adsorvido em platina, determinada por Xia, é $\theta_{\text{Sn}} = 0,8$. [25] Para o caso do rutênio o recobrimento ótimo, determinado por Markovic *et al.* é $\theta_{\text{Ru}} = 0,5$. [120] No primeiro caso, Xia [25] determinou o recobrimento de Sn pela diferença entre as cargas de dessorção de hidrogênio antes e depois do depósito de estanho. Desta forma, o recobrimento de estanho pode ser superestimado devido à fraca interação de prótons quando na presença de estanho adsorvido na platina. [99] No caso do rutênio, Markovic *et al.* [120] determinaram a razão ótima foi determinada por espectroscopia *Auger* em ultra alto vácuo. Assim, o recobrimento ótimo para ambos os metais deve ser próximo de 0,5, ou na razão de 1:1 como elementos de ligas bimetálicos de Pt.

O método de deposição em regime de subtensão permite a formação de submonocamadas de estanho na superfície de platina, e estas permanecem estáveis até potenciais próximos de 0,55 V, valor a partir do qual inicia a formação de óxidos de estanho do tipo SnO . O óxido de estanho (II) permanece adsorvido na platina até 0,65 V, acima deste potencial tem início a dissolução na forma de espécies hidrolisadas de íons de estanho (IV). [101] Desta forma, o potencial do eletrodo foi mantido abaixo de 0,60 V, para evitar a dissolução de estanho.

Na Figura 21 são apresentadas as voltametrias cíclicas obtidas com eletrodos de PtSn_{ad}. Neste caso, o recobrimento de estanho foi estimado, qualitativamente, pela redução da carga de dessorção de prótons, comparando o voltamograma base antes e depois da deposição de estanho, como sendo $\theta_{Sn} \approx 0,64$.

Figura 21 - Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura para a eletro-oxidação de ácido fórmico, 0,50 mol L⁻¹, em eletrodo de PtSn_{ad} com $\theta_{Sn} \approx 0,64$ (linha inteira) e em eletrodo de platina (linha pontilhada), somente a varredura positiva, em eletrólito de H₂SO₄ 0,50 mol L⁻¹ e temperatura de 25 °C.

Diferentemente da platina não modificada, as correntes de oxidação, na região de potencial estudada, praticamente não são afetadas pela mudança na velocidade de varredura, exceto entre 0,55 V a 0,60 V, em que, a 10 mV s⁻¹ as correntes aumentam como ocorre para a platina na região de altos potenciais. A superfície de PtSn_{ad} não é afetada pela velocidade de varredura possivelmente devido ao limite de potencial superior mais negativo comparada a platina não modificado, 0,60 V, ou devido a presença do estanho e a maior tolerância ao veneno.

Em 10 mV s⁻¹, as correntes começam a aumentar acima de 0,45 V, ver Figura 21, o que indica que a reação entre o veneno e as espécies oxigenadas adsorvidas nos sítios de estanho, produzindo CO₂ e sítios livres, tem cinética lenta em eletrodo de platina modificado com estanho. O estado estacionário, medido por experimentos crono-amperométricos, Figura 22, revela que as correntes são maiores à medida em que a escala de tempo dos processos que

ocorrem acima de 0,5 V é respeitada. Isto é, neste caso, somente em modo potenciostático é possível a obtenção acurada das correntes de oxidação acima de 0,450 V.

Figura 22 - Voltametria cíclica da eletro-oxidação de ácido fórmico, $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ em PtSn_{ad} e densidade de corrente obtidas após 60 s em crono-amperometrias a cada 50 mV, entre 0,05 V a 0,60 V, em eletrólito de H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 25°C .

4.3.2 REGIME OSCILATÓRIO

Na Figura 23 são apresentadas séries de potencial típicas obtidas durante a eletro-oxidação do ácido fórmico em superfícies de Pt e PtSn_{ad}. As cargas de dessorção de prótons antes e depois da deposição de estanho foram consideradas para o cálculo das densidades de corrente aplicadas. Somente em superfícies com alto recobrimento de estanho, com razão Sn/Pt acima de 50%, são observadas oscilações estáveis, reproduzíveis e com curto período de indução, fato que atesta a estabilidade das submonocamadas de estanho na superfície de platina.

Figura 23 - Série de potencial obtidas durante a eletro-oxidação de ácido fórmico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em Pt (linha preta) e PtSn_{ad} (linha vermelha) em solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Sn upd a $0,30 \text{ V}$ por 600 s , $\theta_{\text{Sn}} = 0,64$.

Comparando a dinâmica do sistema de PtSn_{ad} com a que ocorre na superfície de platina, pode-se observar que as oscilações de potenciais são muito afetadas pela presença do Sn na superfície. O limite superior de potencial visitado pelo sistema durante as oscilações fica abaixo de $0,6 \text{ V}$. A amplitude de oscilação aumenta com a corrente aplicada, sempre com aumento do potencial máximo da oscilação. Com o passar do tempo, a amplitude se desloca para regiões de potencial mais positivos. Este comportamento não é observado para a platina não modificada durante a eletro-oxidação oscilatória do ácido fórmico. A frequência de oscilação, neste caso com recobrimento de $\theta_{\text{Sn}} = 0,64$, é cerca de 4 vezes menor comparado ao eletrodo de platina, comparando valores de densidades de correntes próximos. Ademais, o número de ciclos e o tempo de oscilação aumentam consideravelmente. Estas características

da dinâmica na superfície de PtSn_{ad} são consequência da maior atividade da superfície devido a presença do estanho.

A Figura 24 a-b mostra as transições que ocorrem nas séries temporais com o aumento da corrente, sendo estas semelhantes às que ocorrem no tempo. Inicialmente ocorre um decréscimo da frequência de oscilação e em seguida um aumento da região de potencial no qual ocorrem as oscilações e em poucas horas as oscilações cessam. Para todos os casos, as oscilações de período 1 predominam em toda a séries de potencial.

Figura 24 - (a) e (b) Séries temporais de potencial com diferente densidades de corrente e (c) voltamogramas cíclicos anterior a cada série temporal obtida durante a eletro-oxidação do ácido fórmico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em PtSn_{ad} . Eletrólito $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Sn upd a $0,30 \text{ V}$ por 600 s , $\theta_{\text{Sn}} \approx 0,64$.

A diminuição da frequência está relacionada com a atividade da superfície para a oxidação do ácido fórmico, como pode ser observado na Figura 24c, em que cada voltametria cíclica corresponde ao condicionamento prévio da superfície antes de cada série temporal. As setas indicam o aumento e a diminuição das correntes de oxidação antes da série temporal. Pode-se observar um aumento da atividade entre as densidades de correntes de $1,98 \text{ mA cm}^{-2}$ a $3,17 \text{ mA cm}^{-2}$ e, em seguida, para as duas maiores correntes um decréscimo da atividade.

Qualitativamente, existe uma tendência concordante nas frequências de oscilação das séries temporais e nas correntes de oxidação do voltamograma. Em termos quantitativos, os valores de variação da frequência não são proporcionais às mudanças nas correntes de oxidação, tendo em vista os valores para as duas maiores correntes. Isto ocorre pela discordância entre os limites superiores de potencial visitados durante as oscilações, $0,70 \text{ V}$, e o estabelecido na voltametria, $0,50 \text{ V}$.

A tendência de diminuição das frequências de oscilação com o aumento da atividade está relacionada às mudanças que ocorrem na superfície do eletrodo, presumivelmente promovendo maior tolerância ao envenenamento, como resultado da presença do estanho na superfície. A Figura 25 apresenta a evolução de dU/dt em função de U para o eletrodo de PtSn_{ad} (linha vermelha) e Pt (linha preta).

Figura 25 - Perfis de dU/dt em eletrodos de PtSn_{ad} (pontos vermelhos) e em eletrodos de Pt (pontos pretos), em diferentes correntes aplicadas. Dados extraídos da Figura 23.

Um ciclo de cada série temporal apresentada na Figura 23 foi selecionado, dentro do intervalo de estabilidade das séries. Somente os pontos entre o potencial de mínimo e máximo de cada ciclo, correspondente ao aumento de potencial, foram usados para o cálculo de dU/dt . A separação da janela de potencial entre cada eletrodo é claramente visível na Figura 25. Para os eletrodo de $PtSn_{ad}$ a razão dU/dt inicial aumenta e monotonicamente diminui para próximo de zero, à medida em que o potencial aumenta. Por outro lado, a razão dU/dt para o eletrodo de platina aumenta com o aumento do potencial. O aumento da corrente aplicada praticamente não afeta o aspecto geral das curvas. O valor máximo de dU/dt ocorre no valor mais baixo de potencial para os eletrodos de $PtSn_{ad}$ e mais alto para o eletrodo de Pt. Como a corrente aplicada está normalizada pela quantidade de átomos de platina, e, neste caso, a adsorção do veneno ocorre somente nestes, [102] espera-se que a razão dU/dt esteja relacionada com a razão do envenenamento da superfície, exatamente como analisado no caso anterior do intermetálico Pt_3Sn .

Quantitativamente, o processo de envenenamento é inferido pelo aumento do potencial, assim, as curvas de dU/dt vs. U fornecem valores da velocidade de envenenamento em um processo dinâmico. A razão dU/dt para os eletrodos de $PtSn_{ad}$ atinge um máximo de $0,2 \text{ V s}^{-1}$ em potenciais baixos, $0,47 \text{ V}$, e o valor máximo para superfície de platina não modificada é $1,34 \text{ V s}^{-1}$, em potenciais altos, $0,68 \text{ V}$.

Para o caso da eletro-oxidação do ácido fórmico em eletrodos de platina, as características das oscilações mudam a cada ciclo e naturalmente os valores de dU/dt acompanham estas mudanças, como observa-se na Figura 26 que apresenta uma série temporal da eletro-oxidação de ácido fórmico em platina, Figura 26a, e a razão dU/dt para cada ciclo da série, Figura 26b. Por outro lado, as séries de potencial para a superfície modificada com estanho apresentam oscilações estáveis após um transiente inicial relativamente rápido, Figura 27a. A estabilidade dos ciclos é refletida nos valores de dU/dt máximo da Figura 27b que pouco variam no sentido de aumento do potencial, mantendo-se próximo de $0,2 \text{ V s}^{-1}$.

Figura 26 - (a) Série temporal de potencial obtida durante a eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodo de platina e (b) curvas de dU/dt vs. U para cada ciclo da série. Dados extraídos na Figura 23.

Figura 27 - (a) Série temporal de potencial obtida durante a eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodo de $PtSn_{ad}$ e (b) curvas de dU/dt vs. U para cada ciclo da série. Dados extraídos da Figura 23.

Os valores positivos de dU/dt observados nas Figuras 26 e 27 estão relacionados com o processo de envenenamento, bloqueio de sítios. Assim, os valores negativos podem estar relacionados com o processo de oxidação do veneno, produção de sítios livres de platina. Em eletrodos de platina, no sentido de aumento do potencial os valores de dU/dt diminuem, são menos positivos, a cada ciclo, ver Figura 26b. No sentido de diminuição de potencial, os valores da razão são, a cada ciclo, menos negativos. Este comportamento sugere uma diminuição simultânea da velocidade de envenenamento e da liberação de sítios de platina a cada ciclo.

Para o eletrodo modificado com estanho, Figura 27, mesmo para os instantes iniciais de transiente da série de potencial, no sentido de aumento de potencial, a razão não varia significativamente. Porém, os valores são mais negativos a cada ciclo, considerando o sentido de diminuição de potencial. Isto indica que a velocidade de envenenamento é por volta de $0,2 \text{ V s}^{-1}$ para todo o intervalo da série estudado e a velocidade de produção de sítios livres aumenta com o número de ciclos nos instantes iniciais da série temporal.

A amplitude das oscilações aumenta com o número de ciclos, o sistema visita potenciais cada vez mais altos e, como consequência, há um aumento do número de sítios livres a cada ciclo. O aumento do potencial durante as oscilações promove a formação de espécies oxigenadas do tipo SnO_x e posteriormente a dissolução na forma de íons estanho (IV). [101] Para experimentos realizados em estado estacionário, os óxidos de estanho do tipo SnO_x possuem maior atividade em comparação com estanho metálico adsorvido na matriz de platina em potenciais entre 0,5 a 0,6 V. [121,122] O aumento da atividade é atribuído à adsorção de água na superfície da camada de óxidos de estanho formado. Desta forma, a camada de óxidos de estanho permanece inalterada durante a reação com o veneno, as mudanças ocorrem com a posterior dissolução da camada de óxidos de estanho adsorvida na platina. Desta forma, as características das oscilações mudam devido principalmente à dissolução de estanho e a série se desloca para potenciais mais altos, na região em que ocorrem as oscilações em eletrodos de platina pura.

Os valores de dU/dt são dependentes do tempo, frequência de oscilação, potencial do eletrodo, morfologia, corrente aplicada e estado da superfície e, no caso das superfície de PtSn_{ad} , do grau de recobrimento e do estado de oxidação do estanho. As figuras a seguir mostram a dependência dos valores de dU/dt e da frequência de oscilação para os eletrodos de platina, Figura 28 com a densidade de corrente aplicada.

Figura 28 - Valores de dU/dt para eletro-oxidação oscilatória de ácido fórmico em eletrodos de platina, (a) correspondentes ao primeiro ciclo e a frequência média de oscilação, (b) variação dos valores de dU/dt do primeiro ao décimo ciclo em função da densidade de corrente.

Para a platina, a variação de dU/dt e frequência apresentam uma tendência de aumento exponencial em função da densidade de corrente. O aumento da frequência de oscilação com a corrente aplicada é semelhante ao observado no tempo, ou seja, existe uma similaridade fenomenológica entre os transientes de corrente e tempo. [106] Neher *et al.* descrevem que a variação lenta de parâmetros não controláveis, como a passivação da superfície, promovem um aumento da densidade de corrente local e um consequente aumento da frequência. [55,106] Considerando os valores de dU/dt para o primeiro ciclo em superfície de platina, estes aumentam exponencialmente entre $0,56 \text{ V s}^{-1}$ a $1,2 \text{ V s}^{-1}$, e correspondem ao

dU/dt máximo para cada caso, como indicado pelas curvas de dU/dt vs. U . Nesta região de potencial, a velocidade de aumento do potencial é máxima e, pelo menos, duas espécies são elegíveis para uma rápida adsorção: formiato adsorvido em ponte, $HCOO_{ad}$, ou espécies oxigenadas, que são etapas faradáicas e cujas coberturas oscilam em fase com o potencial [7]. De acordo com a observação de *Neher et al.* para a mesma superfície os valores de dU/dt , definido aqui como velocidade de aumento de potencial ou velocidade de envenenamento, devem atingir um mínimo em função do tempo para todas as correntes aplicadas, este comportamento é observado na Figura 28b. Para o décimo ciclo, os valores de dU/dt em todo o intervalo de corrente aplicada são próximos de $0,4 \text{ V s}^{-1}$.

Na Figura 29 estão apresentados os valores de dU/dt e frequência de oscilação para a superfície de $PtSn_{ad}$ em função da corrente aplicada. A frequência de oscilação em função da corrente aplicada apresenta um decréscimo exponencial e os valores de dU/dt diminuem com a corrente aplicada de $0,3 \text{ V s}^{-1}$ para $0,06 \text{ V s}^{-1}$. Ambos parâmetros têm comportamento oposto ao que ocorre em superfície de platina. A velocidade de envenenamento para a densidade de corrente de aproximadamente $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$ é cerca de 5 vezes maior para a platina não modificada. A tolerância ao envenenamento aumenta com a corrente aplicada até o limite de dissolução do estanho da superfície. A frequência de oscilação diminui de $0,2 \text{ Hz}$ para $0,06 \text{ Hz}$ para superfície de $PtSn_{ad}$, enquanto que para a platina a tendência é de aumento de $0,10 \text{ Hz}$ a $2,3 \text{ Hz}$.

Figura 29 - Valores de dU/dt para eletro-oxidação oscilatória de ácido fórmico em $PtSn_{ad}$, correspondentes a região estável de oscilação e a frequência média de oscilação, com $\theta_{Sn} = 0,64$. Dados extraídos da Figura 24.

Como observado na Figura 29, as séries temporais em eletrodos de $PtSn_{ad}$, apresentam valores de dU/dt e frequência regulares por um grande intervalo de tempo e um aumento expressivo do número de ciclos. A diminuição dos valores de dU/dt e frequência média de oscilação são devido à presença do estanho na superfície que promove um aumento significativo na eletrocatalise do ácido fórmico comparada à platina não modificada. O grau de recobrimento de estanho é um fator importante para o aumento das correntes de oxidação do ácido fórmico, recobrimento próximo de 50% atinge um máximo de corrente de oxidação e valores próximos de uma monocamada, 77%, apresentam uma queda na atividade. [123] Como a atividade máxima ocorre na proporção de 1:1 de platina e estanho na superfície, é provável que as duas espécies participam ativamente da reação, *via* mecanismo bifuncional, aumentando a tolerância ao veneno. Desta forma, a remoção do veneno pelo mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood*, reação entre $SnOH$ e $PtCO$, é o efeito que provavelmente possua um peso maior comparado às mudanças eletrônicas e geométricas dos átomos de platina devido a presença de estanho. Presumivelmente a formação prematura de espécies oxigenadas justifica o fato da superfície de $PtSn_{ad}$ visitar potenciais menos negativos durante as oscilações.

O envenenamento da superfície ocorre também devido aos ânions do eletrólito de suporte. A adsorção de fosfato e bisulfato nos sítios ativos da platina diminuem as correntes de oxidação comparada a fraca adsorção dos ânions perclorato. A adsorção de ânions é mais favorável em valores de potenciais mais negativos abaixo do potencial de carga zero da

platina, sendo assim, a adsorção de ânions bisulfato tem um grande impacto nas oscilações de ácido fórmico em eletrodos de $PtSn_{ad}$. A Figura 30a apresenta o perfil voltamétrico para eletrodos de $PtSn_{ad}$, $\theta_{Sn} = 0,83$ em eletrólito de ácido sulfúrico (linha preta) e perclórico (linha vermelha). As correntes de oxidação são mais de 3 vezes maiores, em todo o voltamograma, quando na ausência de ânions bisulfato adsorvidos na superfície. A Figura 30b apresenta oscilações de potencial obtidas durante a eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrólito de ácido sulfúrico e ácido perclórico. A adsorção fraca dos ânions perclorato permite que o sistema visite potenciais ainda menores, próximos de 0,3 V, aproximadamente 0,1 V menor quando na presença de ânions bisulfato.

Figura 30 - (a) Perfil voltamétrico da eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos de $PtSn_{ad}$ e eletrólitos de H_2SO_4 (linha preta) ou $HClO_4$ (linha vermelha). (b) Séries temporais de potencial obtidas em valores próximos de densidade de corrente de $3,9 \text{ mA cm}^{-2}$ (pontos verdes). Sn *upd* a 0,60 V por 600 s, $\theta_{Sn} = 0,75$ em H_2SO_4 e $\theta_{Sn} = 0,83$ em $HClO_4$.

4.4 ELETRO-OXIDAÇÃO OSCILATÓRIA DE ÁCIDO FÓRMICO EM ELETRODO POROSO DE PLATINA MODIFICADO COM ESTANHO: ANÁLISE DE DEMS *ON LINE*.

4.4.1 DEMS - EXPERIMENTOS

A célula eletroquímica acoplada ao espectrômetro de massas (*Differential Electrochemistry Mass Spectroscopy* - DEMS) permite a detecção de produtos voláteis formados durante a reação de eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas. No caso do ácido fórmico, todos os caminhos de oxidação levam à formação de CO₂ que pode ser quantificado pelo fragmento com relação massa/carga igual a 44.

O eletrodo confeccionado pela técnica de *sputtering* de platina em membrana polimérica porosa (*Teflon*) permite a passagem de produtos voláteis para a câmara de vácuo. O fator de rugosidade do eletrodo é da ordem de 10, permitindo maior formação de produtos totais. Este possui propriedades diferentes de uma placa de platina (*bulk*) usada nos experimentos das seções anteriores. Basicamente, um aumento da capacitância da dupla camada, menor difusão de reagentes e produtos na região interna dos poros e re-adsorção de intermediários reacionais. [124]

Nas Figuras 31-34 são apresentados resultados obtidos eletroquímicos e de espectrometria de massas durante a eletro-oxidação oscilatória do ácido fórmico em eletrodos de platina e platina modificada com submonocamadas de estanho. A densidade de corrente iônica do fragmento com razão massa/carga = 44 foi calculada de acordo com a equação 19:

$$j_f^* = n I_i / A K^* \quad (19),$$

onde n é o número de elétrons envolvidos na reação, no caso $n = 2$, I_i é a corrente iônica do fragmento com $m/z=44$, A é a área do eletrodo de platina, calculada pela carga de dessorção de prótons na região entre 0,09 V a 0,40 V do voltamograma em ácido sulfúrico 0,50 mol L⁻¹, e K^* é a constante de calibração. O cálculo da área de platina, em eletrodos modificados pela adsorção de estanho, foi executada pela razão entre a carga de *stripping* de CO antes e depois da deposição de uma submonocamada de estanho no eletrodo de platina. Desta forma, o cálculo da razão de recobrimento de estanho se torna independente da carga faradáica de *stripping* de CO, que quando estimada pela integração das correntes do voltamograma sempre será superestimada pela corrente capacitiva e principalmente por outros

processos de oxidação que não produz CO_2 , como a oxidação do estanho adsorvido que não participa na remoção oxidativa de CO, estanho no interior das ilhas, e a re-oxidação do estanho nas bordas das ilhas de estanho.

Na Figura 31 são apresentadas as oscilações de potencial, parte superior do gráfico, seguidas das oscilações na produção de CO_2 monitorada pelo fragmento de razão $m/z = 44$, parte inferior do gráfico, em modo galvanostático, $0,36 \text{ mA cm}^{-2}$, em eletrodos de PtSn_{ad} e Pt, Figura 30a e Figura 31b, respectivamente.

Figura 31 - Série temporal de potencial (acima) e a densidade de corrente iônica para o fragmento com $m/z = 44$ (inferior) durante a eletro-oxidação do ácido fórmico em eletrodo de PtSn_{ad} com $\theta_{\text{Sn}} = 0,77$ (a) e platina não modificada (b). $[\text{HCOOH}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 25°C .

As características das oscilações de potencial são similares às apresentadas anteriormente em célula eletroquímica convencional. Na Figura 31a observa-se que, em superfícies de PtSn_{ad} , as oscilações na produção de CO_2 são harmônicas e fora de fase em relação ao potencial, ou seja, enquanto que o potencial aumenta durante um ciclo, a produção de CO_2 diminui, e durante a queda de potencial a corrente iônica aumenta. A linha tracejada na Figura 31 corresponde à densidade de corrente aplicada no sistema, nota-se que para o caso do eletrodo de PtSn_{ad} a densidade de corrente iônica do fragmento com $m/z = 44$ é em média 88% da densidade de corrente aplicada. Para o caso do eletrodo de platina não modificada, ver Figura 31b, a produção de CO_2 aumenta de modo monotônico até o momento em que o potencial aumenta abruptamente. Neste ponto observa-se uma diminuição da produção de CO_2 e em seguida rápida ativação da superfície refletindo em uma intensa produção de CO_2 e o ciclo recomeça. No momento da reativação da superfície, a densidade de corrente iônica

atinge valores próximos de 100 % da corrente aplicada e ao longo de quase todo o ciclo mantém-se em torno de 94 %.

Na densidade de corrente de $0,48 \text{ mA cm}^{-2}$ para o eletrodo de PtSn_{ad} e $0,51 \text{ mA cm}^{-2}$ em platina, Figura 32, a razão média entre a corrente iônica e a corrente aplicada é cerca de 88% e 83% em eletrodos de PtSn_{ad} e platina, respectivamente. A razão para o eletrodo de PtSn_{ad} permanece, em média, constante com um máximo da produção de CO_2 atingindo 100 %, enquanto que para o eletrodo de platina diminui, com um máximo de produção de 90 % na região de ativação da superfície.

Figura 32 - Série temporal de potencial (acima) e a densidade de corrente iônica para o fragmento com $m/z = 44$ (inferior) durante a eletro-oxidação do ácido fórmico em eletrodo de PtSn_{ad} com $\theta_{\text{Sn}} = 0,77$ (a) e platina não modificada (b) . $[\text{HCOOH}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 25°C .

Esta tendência se confirma com o aumento da densidade de corrente aplicada ao sistema, Figuras 33 e 34. A razão média da corrente iônica pela corrente aplicada aumenta para cerca de 90 % nas densidade de corrente de $0,67 \text{ mA cm}^{-2}$ e $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ em eletrodos de PtSn_{ad} . Enquanto que para os eletrodos de platina não modificada a razão média decresce de 75 % para 50 % da corrente aplicada de $0,67 \text{ mA cm}^{-2}$ e $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$.

Figura 33 - Série temporal de potencial (acima) e a densidade de corrente iônica para o fragmento com $m/z = 44$ (inferior) durante a eletro-oxidação do ácido fórmico em eletrodo de PtSn_{ad} com $\theta_{\text{Sn}} = 0,77$ (a) e platina não modificada (b) . $[\text{HCOOH}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 25°C .

Figura 34 - Série temporal de potencial (acima) e a densidade de corrente iônica para o fragmento com $m/z = 44$ (inferior) durante a eletro-oxidação do ácido fórmico em eletrodo de PtSn_{ad} com $\theta_{\text{Sn}} = 0,77$ (a) e platina não modificada (b) . $[\text{HCOOH}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 25°C .

Isto implica que a corrente aplicada está sendo utilizada para reações faradáicas que não produzem CO_2 . Na Figura 35, o número médio de elétrons calculados para cada série de potencial em eletrodos de platina foi maior do que 2,5 e a média aumenta com o aumento da corrente aplicada. Por outro lado, o número médio de elétrons para o eletrodo de PtSn_{ad} foi sempre próximo de 2,0 para todas as correntes estudadas, indicando que a maior parte das reações faradáicas produzem CO_2 .

Figura 35 - Número médio de elétrons, $K^* = Q_f/Q_i$, calculado para as séries temporais de potencial obtidas durante a eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos de Pt e $PtSn_{ad}$ em diferentes densidades de corrente aplicada. $[HCOOH] = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $[H_2SO_4] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e temperatura de 25°C .

Nas Figuras 31-34 observa-se além de um aumento de frequência e amplitude das oscilações uma mudança na morfologia das densidades de corrente iônica principalmente para a superfície de platina não modificada. Apesar da limitada resolução em alta densidade de corrente, fica clara a diminuição de supressão e ativação abrupta de produção de CO_2 na região de aumento e diminuição de potencial do ciclo oscilatório em eletrodos de platina. As oscilações de corrente iônica e potencial ficam cada vez mais sincronizadas e, em $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, a corrente iônica segue em fase a evolução temporal do potencial. Um processo faradáico deve aumentar sua cinética de conversão com o aumento do potencial. Considerando o modelo de oxidação do ácido fórmico, a etapa faradáica com maior peso para a corrente iônica total é a rápida conversão de íons formiato para CO_2 :

esta etapa somente depende da disponibilidade de íons formiato na dupla camada e principalmente de sítios livres de platina para a reação. Com a superfície completamente livre de adsorbatos, as oscilações de potencial seriam improváveis e haveria uma contínua conversão de íons formiato à CO_2 . A interdependência dos recobrimentos de intermediários ou venenos como HCOO_{ad} , CO_{ad} e espécies oxigenadas é que dão forma às oscilações de potencial e produção de CO_2 . Destes adsorbatos, as espécies oxigenadas e HCOO_{ad} são etapas faradáicas e suas cinéticas aumentam com o potencial do eletrodo. A remoção de CO_{ad} tem como etapa determinante a formação de espécies oxigenadas e a conversão de HCOO_{ad} é

dependente do potencial. Estas etapas, apesar de contribuírem muito pouco para a corrente iônica total são essenciais para a manutenção das oscilações.

Da mesma forma, como observado em eletrodos de platina, a oxidação de íons formiato em eletrodos de PtSn_{ad} tem maior peso para a corrente iônica total. Nota-se que as oscilações de corrente iônica de CO_2 seguem fora de fase com o potencial. Isto indica que o principal processo que envolve a morfologia das oscilações é uma etapa não-faradáica, a desidratação do ácido fórmico formando CO_{ad} .

Fato importante a ser mencionado é a grande diferença entre as frequências de oscilações entre os dois sistemas. O eletrodo poroso e com alto fator de rugosidade, próximo de 10, [71] torna as oscilações mais estáveis e robustas, o que permite o estudo em densidades de correntes muito menores comparada àquelas estudadas em platina lisa. Assim, a tendência observada é que em intervalos de baixa densidade de corrente o sistema com eletrodos de platina não modificada possui maior razão $j_{\text{i,CO}_2}^*/j_{\text{ap}}$, vale ressaltar que os potenciais visitados pelo sistema com platina não modificada são maiores que aqueles com eletrodos modificadas com Sn. Invocando a aplicabilidade do sistema em sistemas reais de conversão de energia, por exemplo células a combustível, altos valores de potenciais são impraticáveis.

Os aspectos mecanísticos da eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos modificados com estanho ad-átomos serão abordados na próxima seção que considera o modelo e simulações numéricas.

4.4.2 DEMS - SIMULAÇÕES NUMÉRICAS PARA SUPERFÍCIES MODIFICADAS $PtSn_{ad}$

Na densidade de corrente de $0,30 \text{ mA cm}^{-2}$, ver Figura 36, as oscilações de potencial e densidade de corrente iônica do fragmento com $m/z=44$ em eletrodos de platina simuladas numericamente são semelhantes ao obtidos experimentalmente.

Figura 36 - Série temporal simulada para eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos de platina com densidade de corrente aplicada de $0,30 \text{ mA cm}^{-2}$, incluindo as oscilações de recobrimento superficial de $HCOO_{ad}$ (linha vermelha), CO_{ad} linear (linha laranja), $OH_{ad,Sn}$ (linha cinza), $OH_{ad,Pt}$ (linha preta) e sítios livres de platina (linha verde). Abaixo são relacionados as correntes faradáica total e iônica relativa as etapas de produção de CO_2 .

As simulações fornecem detalhes das espécies químicas superficiais associadas com o envenenamento e a liberação de sítios de platina, informações que não são obtidas diretamente dos dados experimentais. O recobrimento de CO_{ad} linear oscila em torno de 0,6 com baixa amplitude, somado ao recobrimento de CO_{ad} em ponte, é a espécie que recobre quase toda a superfície da platina não modifica. A população de formiato adsorvido em ponte, espécies oxigenadas e sítios livres de platina possuem oscilação de recobrimento menores do que 0,1 cada. A amplitude de recobrimento de OH nos sítios de platina é de 0,05, consequência da formação tardia de espécies oxigenadas na platina e alto recobrimento de CO, como discutido anteriormente. O amplitude de recobrimento de formiato é próximo de 0,02. As populações de $HCOO_{ad}$ e OH_{ad} oscilam em sincronia com o potencial do eletrodo. As linhas pontilhadas *i* e *ii*, ver Figure 36, indicam a supressão e a ativação abrupta,

respectivamente, da produção de CO_2 . Na região de supressão da produção de CO_2 o recobrimento de sítios livres de platina é praticamente nulo, devido ao aumento do recobrimento de HCOO_{ad} e OH_{ad} . Ao mesmo tempo, o recobrimento de CO diminui pela reação de *Langmuir Hinshelwood* com a população de espécies oxigenadas crescente na superfície. Como esta etapa contribui somente com aproximadamente 1% da corrente de oxidação total, o CO_2 gerado não é suficiente para evitar a supressão ou diminuição do caminho direto via oxidação de íons formiato da dupla camada. Quando a população da superfície atinge um recobrimento mínimo, linha pontilhada *ii*, ocorre a ativação da superfície e o aumento abrupto da produção de CO_2 pelo caminho direto.

Na Figura 36, nota-se que a densidade de corrente faradáica total coincide com a densidade de corrente aplicada de $0,30 \text{ mA cm}^{-2}$, exceto nas regiões indicadas nas linhas tracejadas *i* e *ii*. A corrente aplicada é mantida pelo galvanostato, porém a corrente faradáica pode variar durante as oscilações. As etapas que produzem CO_2 somadas resultam em média em 80% da corrente faradáica total.

Com o aumento da densidade de corrente para $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, ver Figura 37, ocorre aumento do recobrimento de HCOO_{ad} e OH_{ad} , diminuição de CO_{ad} e um aumento expressivo no recobrimento de sítios livres de platina. Entretanto, a corrente iônica é em média 70% menor do que a corrente faradáica total, isto devido ao aumento das duas etapas faradáicas que não geram CO_2 : formação de HCOO_{ad} e OH_{ad} .

Figura 37 - Série temporal simulada para eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos de Pt com densidade de corrente aplicada de $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, incluindo as oscilações de recobrimento superficial de HCOO_{ad} (linha vermelha), CO_{ad} linear (linha laranja), $\text{OH}_{\text{ad,Sn}}$ (linha cinza), $\text{OH}_{\text{ad,Pt}}$ (linha preta) e sítios livres de platina (linha verde). Abaixo são relacionados as correntes faradáica total e iônica relativa as etapas de produção de CO_2 .

A simulação em modo galvanostático do modelo incluindo a influência do estanho, ver reações r6-r14, são apresentadas nas Figuras 38 e 39, na densidade de corrente de 0,30 mA cm^{-2} e 0,60 mA cm^{-2} , respectivamente.

Figura 38 - Série temporal simulada para eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos de PtSn_{ad} com densidade de corrente aplicada de 0,3 mA cm^{-2} , incluindo as oscilações de recobrimento superficial de HCOO_{ad} (linha vermelha), CO_{ad} linear (linha laranja), $\text{OH}_{\text{ad,Sn}}$ (linha cinza), $\text{OH}_{\text{ad,Pt}}$ (linha tracejada preta) e sítios livres de platina (linha verde). Abaixo são relacionados às correntes faradáica total e iônica relativa às etapas de produção de CO_2 .

Figura 39 - Série temporal simulada para eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos de $PtSn_{ad}$ com densidade de corrente aplicada de $0,6 \text{ mA cm}^{-2}$, incluindo as oscilações de recobrimento superficial de $HCOO_{ad}$ (linha vermelha), CO_{ad} , linear (linha laranja), $OH_{ad,Sn}$ (linha cinza), $OH_{ad,Pt}$ (linha tracejada preta) e sítios livres de platina (linha verde). Abaixo são relacionados às correntes faradáica total e iônica relativa às etapas de produção de CO_2 .

As oscilações de potencial e corrente iônica de CO_2 são semelhantes às obtidas experimentalmente. Comparando com eletrodos de platina não modificada na mesma densidade de corrente, $0,30 \text{ mA cm}^{-2}$, o recobrimento de CO diminui devido à grande quantidade de OH disponível nos sítios de estanho. Os recobrimentos de $HCOO_{ad}$ e de sítios livres de platina aumentam e a densidade de corrente iônica oscila sincronizada com os sítios livres de platina. O caminho direto de oxidação é dependente do potencial e de sítios livres. No caso da platina não modificada, o número de sítios livres é restrito, a produção de CO_2 aumenta com o aumento do potencial, apesar da concomitante diminuição dos sítios livres. Na presença de estanho, as oscilações visitam potenciais mais negativos e há aumento dos sítios livres de platina pela remoção de CO_{ad} . Desta forma, a produção de CO_2 está sincronizada com os sítios de livres de platina. O aumento da densidade de corrente aplicada diminui a razão entre a corrente iônica de CO_2 e a corrente faradáica total, indicando maior eficiência da corrente aplicada para produção de CO_2 , devido aos valores de potencial mais negativos e maior disponibilidade de sítios ativos.

Tabela 3 - Parâmetros a_i (em V^{-1}) e E_i (em V) usados nas simulações no modelo revisado da eletro-oxidação oscilatória do ácido fórmico em eletrodos de platina modificados com ad-átomos de estanho. A terceira *via* corresponde aos parâmetros a_{14} e E_{14} .

	a_6	a_{-6}	a_7	a_8	a_9	a_{-9}	a_{10}	a_{11}	a_{-11}	a_{12}	a_{14}
Pt	20	-20	8.8	-1	20	-20	25	-	-	-	12
PtSn	20	-20	7.2	-5	20	-20	25	20	-20	25	9
	E_6	E_{-6}	E_7	E_8	E_9	E_{-9}	E_{10}	E_{11}	E_{-11}	E_{12}	E_{14}
Pt	0,30	0,30	0,02	0,30	0,70	0,70	0,78	-	-	-	0,40
PtSn	0,22	0,40	0,00	0,50	0,70	0,70	0,78	0,50	0,45	0,62	0,10

Como mostrado na seção que discute a eletro-oxidação do ácido fórmico em intermetálicos PtSn, a inclusão da terceira etapa de oxidação do ácido fórmico, que corresponde a oxidação direta do íon formiato, conserva as características do modelo anterior, porém atingindo maiores densidades de corrente. A Figura 39 apresenta as oscilações do potencial, dos recobrimentos das espécies adsorvidas e as etapas faradáicas que produzem CO_2 durante a eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos intermetálicos ordenadas de PtSn, os parâmetros a_i e E_i são relacionados na Tabela 3.

Figura 40 - Série temporal simulada para eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos intermetálicos de PtSn com densidade de corrente aplicada de $0,8 \text{ mA cm}^{-2}$, incluindo as oscilações de recobrimento superficial de $HCOO_{ad}$ (linha vermelha), CO_{ad} linear (linha laranja), $OH_{ad,Sn}$ (linha cinza), $OH_{ad,Pt}$ (linha tracejada preta) e sítios livres de platina (linha verde). Abaixo são relacionados às correntes faradáica total e iônica relativa às etapas de produção de CO_2 .

A amplitude dos recobrimentos de CO_{ad} , HCOO_{ad} e sítios livres são maiores comparado aos casos anteriores em eletrodos de platina e PtSn_{ad} . Particularmente a amplitude de HCOO_{ad} de aproximadamente zero para 0,23 mostra que a etapa de oxidação das espécies HCOO_{ad} é favorecida no intermetálico de PtSn e praticamente nenhuma espécie oxigenada é formada em sítios de platina. Desta forma, a corrente faradáica e a corrente iônica coincidem em $0,8 \text{ mA cm}^{-2}$, densidade de corrente aplicada, exceto nas regiões de aumento e diminuição abrupta de potencial.

A modificação de superfícies pelo método de deposição em regime de subtenção tem a vantagem da comparação direta com a superfície não modificada e a facilidade da variação do recobrimento de estanho utilizando o mesmo eletrodo de platina policristalina. Entretanto, a distribuição do segundo metal na superfície geralmente ocorre em ilhas, e a reação do tipo *Langmuir-Hinshelwood* somente ocorre nas bordas destas ilhas. Uma liga de platina e estanho possui propriedades estruturais e eletrônicas diferentes devido a interação dos elementos de liga desde a fase volume do sólido até a superfície. Diferente de uma liga metálica, os intermetálicos possuem uma estrutura cristalina que diferem dos elementos de partida, conferindo maior estabilidade estrutural, pois não há átomos intersticiais como ocorre em ligas metálicas, além de maior estabilidade química, pois a composição do *bulk* é aproximadamente a mesma da superfície.

4.5 ELETRO-OXIDAÇÃO OSCILATÓRIA DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS PEQUENAS EM ELETRODOS DE PLATINA MODIFICADA COM ESTANHO E BISMUTO: DA NORMALIZAÇÃO PELA ÁREA ATIVA À CONSIDERAÇÕES MECANÍSTICAS

No tópico a seguir serão apresentados os resultados da eletro-oxidação de formaldeído, ácido fórmico, metanol e etanol em superfície de platina e em superfícies modificadas com Sn ou Bi. A discussão terá como foco a comparação entre o regime estacionário e o regime oscilatório, fazendo uso das técnicas de voltametria cíclica e cronopotenciometria.

4.5.1 ESTUDO DO EFEITO CATALÍTICO DE ESTANHO E BISMUTO COMO MODIFICADORES SUPERFICIAIS

O papel do bismuto, em bimetálicos de platina, está sob debate na literatura. Clavilier *et. al.* estudaram a adsorção de bismuto em superfícies orientadas de Pt(111) e sugeriram que o processo redox reversível em 0,65 V (vs. ERH) está relacionado com a oxidação de Bi(0) para Bi(II), de acordo com a reação 16:

Segundo os autores, a acomodação de cada átomo de bismuto na superfície, requer três átomos de Pt, *e.g.*, para a Pt(111), a oxidação de 1/3 de uma monocamada de bismuto, produz uma carga de aproximadamente $160 \mu\text{C cm}^{-2}$, equivalente a 2/3 da carga de dessorção de hidrogênio, *i.e.*, $240 \mu\text{C cm}^{-2}$. [125] No entanto, alguns estudos sugerem que o estado de oxidação do bismuto não muda e permanece adsorvido como bismuto metálico, tanto em baixo potencial (0,06 V) quanto em alto potencial (0,80 V). O processo redox, que ocorre em 0,65 V, seria a formação prematura de espécies oxigenadas nos átomos de platina vizinhos ao bismuto adsorvido. [126]

A Figura 41 apresenta o perfil voltamétrico do ácido fórmico em eletrodos de platina e eletrodos modificados com estanho e bismuto. Na Figura 41a, as correntes de oxidação não foram normalizadas pela área ativa de platina. O eletrodo de PtBi_{ad} apresenta maiores correntes no intervalo de 0,05 a 0,80 V; em 0,52 V, as correntes registradas em eletrodos de PtBi_{ad} , PtSn_{ad} e Pt são 0,78 mA, 0,13 mA, 0,03 mA, respectivamente. A presença de bismuto, provoca um aumento de cerca de 26 vezes, em relação ao eletrodo de Pt, e cerca de 6 vezes em relação ao de PtSn_{ad} . Quando as correntes do voltamograma são normalizadas pela área de platina disponível no eletrodo, Figura 41b, as correntes, em 0,52 V, em eletrodos de PtBi_{ad} , PtSn_{ad} e Pt são $2,16 \text{ mA cm}^{-2}$, $0,99 \text{ mA cm}^{-2}$ e $0,09 \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente. Com as correntes normalizadas, os valores para o eletrodo de PtBi_{ad} em relação ao eletrodos de platina e PtSn_{ad} são cerca de 24 a 2 vezes maior, respectivamente. Portanto, com um recobrimento de bismuto extremamente baixo, $\theta_{\text{Bi}} \approx 0,08$, o eletrodo tem uma atividade catalítica, levando em consideração somente sítios de platina, próxima ao eletrodo modificado com estanho com alto recobrimento, $\theta_{\text{Sn}} \approx 0,64$.

Figura 41 – Perfil voltamétrico para a eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos de platina (linha preta), PtSn_{ad} (linha vermelha) e PtBi_{ad} (linha azul). (a) Correntes não normalizadas, experimentos executados no mesmo eletrodo de platina e (b) correntes normalizadas pela área de platina em cada caso. Velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, eletrólito de H₂SO₄ 0,50 mol L⁻¹ e ácido fórmico 0,50 mol L⁻¹ e temperatura de 25 °C.

Entretanto, durante a eletro-oxidação oscilatória do ácido fórmico em eletrodos de PtBi_{ad}, PtSn_{ad} e Pt, observa-se muitas diferenças entre o comportamento dinâmico nas três superfícies, como apresentado na Figura 42. As oscilações em eletrodos modificados com bismuto, apesar de possuírem morfologia similar àquelas apresentadas em eletrodos de PtSn_{ad},

possuem frequências extremamente baixas, quando comparadas aos eletrodos de platina e modificados com estanho, como observa-se na Figura 42a.

Figura 42 – Séries temporais obtidas durante a eletro-oxidação de ácido fórmico em eletrodos de platina, PtSn_{ad} e PtBi_{ad}, com valores próximos de densidade de corrente aplicada. Eletrólito de H₂SO₄ 0,50 mol L⁻¹ e ácido fórmico 0,50 mol L⁻¹ e temperatura de 25 °C.

Apesar das séries de potencial da Figura 42, terem sido obtidas com valores próximos de densidades de corrente aplicada, as observações dos processos dinâmicos, seguem a tendência dos voltamogramas não normalizados da Figura 42a. Considerando o intervalo da série temporal nas Figuras 42 b-d, a frequência de oscilação para o eletrodo PtBi_{ad} é cerca de 75 e 22 vezes maior em relação ao eletrodo de platina e PtSn_{ad}, respectivamente. Este

resultados é um indicativo de que a normalização por sítios ativos de platina, não é uma ferramenta adequada na comparação entre diferentes catalisadores. Por outro lado, a normalização pode ser útil, se compararmos catalisadores com o mesmo efeito catalítico, como, por exemplo, o efeito bifuncional, onde os dois elementos de um bimetálico, metais com natureza distinta, atuam no mecanismo.

Como discutido nas seções anteriores, o papel do estanho em eletrodos de platina é fornecer espécies oxigenadas em potenciais baixos comparado a platina. A ação catalítica ocorre, principalmente, pelo mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood*, sendo, este, um processo que ocorre localmente na superfície, devido a natureza bifuncional do mecanismo, os dois átomos devem, platina e estanho, devem ser vizinhos. O efeito catalítico dos eletrodos contendo bismuto, não deve ser local, pois um recobrimento tão baixo quanto 0,08, promove um surpreendente aumento das correntes de oxidação do ácido fórmico. Assim, o efeito catalítico deve se estender por toda a superfície, o que é compatível com mudanças eletrônicas dos átomos de platina na superfície. Weaver *et al.* sugeriu que o efeito do bismuto é geométrico, que gera descontinuidade no conjunto de átomos necessários para a formação de CO e mantém os sítios livres para a *via* direta. Por outro lado, para o metanol, a modificação com o bismuto, inibe as correntes de oxidação em toda a região de potencial. Assim, o monóxido de carbono foi considerado um intermediário ativo para o metanol. [127] As informações extraídas dos processos dinâmicos, comparadas às voltametrias cíclicas não normalizadas, estão de acordo com alguns estudos que atribuem o efeito do bismuto, em superfícies de platina, ao efeito eletrônico. [126]

Com o intuito de investigar estes fenômenos na superfície dos eletrodos modificados com bismuto, uma camada de bismuto estável foi depositada em eletrodo de platina, e esta, foi submetida a vários ciclos de potencial até 1,0 V. As cargas relativas aos processos anódicos foram analisadas e comparadas com a carga de oxidação/dessorção de uma monocamada de H_{ad} , no mesmo eletrodo de platina, em eletrólito de H_2SO_4 .

A Figura 43 mostra o perfil voltamétrico da platina policristalina (curva a) em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico.

Figura 43 - (a) voltamograma cíclico da platina em solução 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (linha vermelha) e (b) perfil após a deposição de uma monocamada de bismuto em potencial de 0,30 V (linha azul). (c) monocamada de bismuto submetida a sucessivos ciclos até 1,0 V. Velocidade de varredura 0,02 V s⁻¹.

De modo geral, o voltamograma da Figura 43, curva *a*, apresenta três regiões diferentes que podem ser distinguidas como: região de adsorção/dessorção de hidrogênio (H_{upd} , $0,05 < U < 0,40V$), seguido da região da dupla camada ($0,40 < U < 0,80V$) e o início da região de formação óxido ($U > 0,80$). A adsorção do bismuto foi feita pela adição de um volume de solução contendo bismuto ao eletrólito, de modo, a obter uma concentração de bismuto final de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. O eletrodo foi colocado na posição de menisco, em potencial controlado, a 0,30 V e mantido por 600 segundos. Em seguida, lavado com água ultra pura e transferido para uma segunda célula eletroquímica contendo eletrólito puro, protegido contra contaminação, da atmosfera externa, por uma gota de água ultra pura. A camada de bismuto foi estabilizada por vários ciclos de potencial entre 0,05 V a 0,75 V. A Figura 43, curva *b*, apresenta o perfil da camada de bismuto após a estabilização. Observa-se um processo, que tem início em 0,60 V e máximo em 0,68 V. A natureza deste processo está em discussão na literatura sendo atribuído à formação de espécies oxigenadas em átomos de bismuto [125] ou em átomos de platina em potenciais mais negativos devido ao efeito eletrônico do bismuto. [126]

A camada estável de bismuto, Figura 43 curva *b*, foi submetida a ciclos de potencial com vértice superior de 1,0 V. Dois processos adicionais surgem no voltamograma, em

valores de potencial superiores a 0,70 V, na primeira varredura positiva, Figura 43, curva *c*. A seguir, a natureza destes processos será explorada. A cada ciclo a região de H_{upd} aumenta e os picos de corrente diminuem, evidenciando a dessorção de bismuto. Com o intuito de identificar a natureza dos picos, as cargas de H_{upd} e da deconvolução dos picos da curva *c* foram relacionadas. A Figura 44 apresenta o primeiro ciclo (linha preta) da curva *c*, Figura 43, e o intervalo de varredura positiva do voltamograma da platina em ácido sulfúrico (linha vermelha).

Figura 44 - Sentido positivo de varredura do voltamograma cíclico da platina em solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 (linha vermelha) e perfil uma monocamada de bismuto (linha preta). Destaque para a deconvolução dos picos da curva resultante da subtração entre a Pt e PtBi_{ad} . Velocidade de varredura $0,02 \text{ V s}^{-1}$.

A subtração entre as duas curvas e a deconvolução dos picos I, II e III, realizada pela combinação de lorentzianas, são apresentadas dentro da Figura 44. A carga relacionada com cada processo é de $Q_{\text{I}}^{1^{\text{º}}\text{ciclo}} = 0,07 \mu\text{C}$, $Q_{\text{II}}^{1^{\text{º}}\text{ciclo}} = 0,91 \mu\text{C}$ e $Q_{\text{III}}^{1^{\text{º}}\text{ciclo}} = 2,39 \mu\text{C}$, cujo o somatório, $Q_{\text{I+II+III}}^{1^{\text{º}}\text{ciclo}} = 3,36 \mu\text{C}$, coincide com a carga de H_{upd} , i.e., $Q_{\text{H}} = 3,36 \mu\text{C}$ calculada para a mesma superfície antes da deposição do bismuto, obtidos no mesmo experimento. A igualdade entre as cargas $Q_{\text{I+II+III}}^{1^{\text{º}}\text{ciclo}}$ e Q_{H} é uma evidência de que os processos dos picos I, II e III ocorrem concomitantemente em sítios de Pt e Bi ou que os átomos de bismuto recobrem totalmente o eletrodo de platina. Segundo Schmidt *et al*, o recobrimento máximo de bismuto em Pt(111) é de 0,33, não sendo possível calcular o recobrimento de bismuto pela razão entre

as cargas de dessorção de hidrogênio antes e depois da deposição devido a fatores eletrônicos que mudam a interação Pt-H. [126]

Da mesma forma, o protocolo de deconvolução foi realizado para o segundo ciclo da Figura 43, curva c. Os valores da integração dos picos I, II e III foram $Q_I^{2^\circ\text{ciclo}} = 0,0092 \mu\text{C}$, $Q_{II}^{2^\circ\text{ciclo}} = 0,115 \mu\text{C}$ e $Q_{III}^{2^\circ\text{ciclo}} = 2,24 \mu\text{C}$. Valores de carga menores do que no primeiro ciclo, o que segure oxidação e dissolução de bismuto. Assim, considerando que três átomos de platina são requeridos para cada bismuto, durante o processo de oxidação, $\text{Bi}(0)_{\text{ad}} \rightarrow \text{Bi}(\text{II})_{\text{ad}}$, a carga de oxidação total da camada de bismuto resultaria em uma carga de $2/3 Q_H = 2,24 \mu\text{C}$, $1/3$ da carga de dessorção de H_{ad} multiplicada por 2, pois a oxidação de bismuto envolve 2 elétrons. A oxidação seguida de dessorção envolvem 3 elétrons, $\text{Bi}(0)_{\text{ad}} \rightarrow \text{Bi}(\text{III})_{\text{aq}}$, logo a carga relacionada com a oxidação e dessorção de uma fração da camada de bismuto é diretamente proporcional à quantidade Q_H . A oxidação total e dessorção parcial do bismuto atribui-se a carga total da camada de bismuto depositada. A diferença entre as cargas do pico III, no primeiro e o segundo ciclo, é igual a $0,15 \mu\text{C}$, que corresponde à carga de dessorção de bismuto. Este valor, somado a $2/3 Q_H$ resulta exatamente no valor de carga do pico III do primeiro ciclo deconvoluido: $Q_{III} = 2,39 \mu\text{C}$. Conclui-se que o pico III está relacionado com a oxidação completa e dessorção parcial da camada de bismuto.

$$2/3 Q_H + (Q_{III}^{1^\circ\text{ciclo}} - Q_{III}^{2^\circ\text{ciclo}}) = 2,39 \mu\text{C} \quad (20)$$

Quanto aos valores de carga Q_I e Q_{II} o somatório é aproximadamente $1 \mu\text{C}$. Estatisticamente, sem considerar a formação de ilhas de bismuto, pelo menos $1/3$ de átomos de platina livres são vizinhos de átomos de bismuto, um $1/3 Q_H$ é igual a $1,12 \mu\text{C}$. Assim, os processos I e II podem estar relacionados à oxidação prematura dos sítios de platina. Como sugerido por Schmidt *et al.* [126] com experimentos *ex situ* de XPS em superfícies de Pt(111).

Outra informação importante a ser explorada com os valores de carga na região de oxidação/dessorção de bismuto e dessorção de prótons é a estimativa do recobrimento real de Bi_{ad} em platina. Considerando a razão da dessorção de H_{ad} , antes e depois da deposição de bismuto, a razão entre as cargas resultaria em um recobrimento de $\theta_{\text{Bi}} = 0,96$. Na verdade o valor de $0,96$ somente informa, em termos relativos, a quantidade de íons hidrogênio que ainda adsorvem em sítios de platina. Pela análise de cargas realizada anteriormente, somente $2,24 \mu\text{C}$ estão relacionados à oxidação de Bi/Bi^{2+} e $0,15 \mu\text{C}$ com a dissolução parcial de Bi/Bi^{3+} . Assim, o cálculo acurado seria:

$$\theta_{\text{Bi}} = \frac{Q_{\text{III}}^{\text{Bi/Bi}^{2+}}}{2Q_{\text{H}}} + \frac{Q_{\text{III}}^{\text{Bi/Bi}^{3+}}}{3Q_{\text{H}}} \quad (21)$$

resultando em um valor de $\theta_{\text{Bi}} = 0,348$, pouco acima do ideal para uma monocamada de Bi, $\theta_{\text{Bi}} = 0,33$.

4.5.2 ANÁLISE DO IMPACTO DO ESTANHO COMO MODIFICADOR SUPERFICIAL NO MECANISMO DE ELETRO-OXIDAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS PEQUENAS

Durante a eletro-oxidação de metanol, formaldeído e ácido fórmico são gerados como intermediários reacionais, como detectados experimentalmente em sistemas eletroquímicos acoplados com técnicas *in situ* (espectroscopia no infra-vermelho) [128] e *on line* (DEMS e cromatografia líquida). [19,129] Considerando o mecanismo de eletro-oxidação de metanol em platina proposto primeiramente por Bagotzky e Vassiliev, uma sequência de desidrogenações ocorrem dando origem a formaldeído, ácido fórmico, metilformiato e CO_2 , produtos solúveis na solução. [21] As espécies intermediárias adsorvidas são principalmente CO, formiato e COH. [130] No momento da adsorção do metanol, a eventual ativação da ligação C-H desencadeia a liberação de quatro prótons e quatro elétrons formando o CO_{ad} . [19] Porém, antes da saída do último próton, a espécie COH_{ad} pode sofrer um ataque nucleofílico para formar metilformiato, quando o nucleófilo é uma molécula de metanol, ou ácido fórmico, quando o nucleófilo é uma molécula de água. [71,101,131] Em uma célula eletroquímica convencional, em experimentos de curto prazo, a influência de produtos secundários não afetaria a cinética da reação principal, principalmente devido a baixa velocidade de conversão, e por consequência a baixa concentração dos produtos secundários na solução. A exceção está na formação de veneno, que mesmo em pequena quantidade bloqueia os sítios ativos do catalisador e inibe a reação principal, espécies como CO adsorvido. [19]

A Figura 45 apresenta a voltametria cíclica do formaldeído em platina (linha preta) e em PtSn_{ad} (linha vermelha) com recobrimento de estanho de (a) $\theta_{\text{Sn}} \approx 0,9$ e (b) $\theta_{\text{Sn}} \approx 0,5$.

Figura 45 - Voltametria cíclica da Pt (linha preta) e PtSn_{ad} (linha vermelha) em solução 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 0,5 mol L⁻¹ de formaldeído. Sn *upd* com (a) $\theta_{Sn} \approx 0,9$, velocidade de varredura de 20 mVs⁻¹ e (b) $\theta_{Sn} \approx 0,5$, velocidade de varredura de 100 mVs⁻¹.

A eletro-oxidação do formaldeído em platina apresenta valores de corrente próximas de zero em potenciais entre 0,05 V a 0,70 V, devido ao envenenamento da superfície principalmente por CO_{ad} [132]. A influência do estanho na platina é observada entre os potenciais de 0,05 V a 0,60 V com um aumento surpreendente nos valores de corrente, que praticamente não apresenta histerese [133]. Na superfície com $\theta_{Sn} \approx 0,9$, a oxidação tem início em potenciais 0,55 V mais negativos comparado a platina não modificada. Neste caso, a corrente de pico é cerca de 400 vezes maior para o eletrodo de PtSn_{ad}, 1,2 mA com $\theta_{Sn} \approx 0,9$ e 0,003 mA em platina. Os experimentos foram realizados no mesmo eletrodo de platina, portanto apresentando, aproximadamente, a mesma área superficial. Com os valores de correntes não normalizados é possível observar o real efeito eletrocatalítico da modificação com estanho. Normalizando pela área de platina disponível, antes e depois da deposição de estanho, o aumento, em mA cm⁻², é cerca de 3200 vezes. A diminuição da quantidade de estanho na superfície, desloca o início da oxidação e o pico de corrente em 0,10 V e 0,20 V, respectivamente, para potenciais mais positivos, como pode ser visto na Figura 45b.

A decomposição de formaldeído produz um alto recobrimento de CO em comparação ao observado para ácido fórmico e metanol. Efeito similar, da modificação com estanho, é observado na eletro-oxidação de ácido fórmico, Figura 46 a, neste caso com estanho, com um menor aumento nas correntes comparado à eletro-oxidação do formaldeído. Para o ácido fórmico, o aumento é cerca de 10 vezes na região entre 0,40 V a 0,60 V, e o início da oxidação ocorre em potenciais cerca de 0,15 V mais negativo comparado a platina.

Considerando a eletro-oxidação do metanol, Figura 46 *b*, o aumento das correntes é ainda mais tímido, cerca de 5 vezes maior na presença de estanho. O início da oxidação ocorre em 0,40 V, quase 0,2 V mais negativo que a platina. Desta forma, as menores correntes apresentadas para a eletro-oxidação do metanol em PtSn_{ad} estão relacionadas com a baixa formação de CO_{ad} devido à menor acessibilidade do metanol para reagir pela via indireta de oxidação. Para o caso do metanol, o CO_{ad} pode ser um intermediário da reação e não um veneno.

Figura 46 - Voltametria cíclica de platina (linha preta) e PtSn_{ad} (linha vermelha) em solução 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 0,5 mol L⁻¹ de (a) ácido fórmico e (b) metanol. Sn *upd* com $\theta_{Sn} \approx 0,9$. Velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ e temperatura de 25 °C.

Os dados da Figura 45 e 46 indicam que a eletro-oxidação de formaldeído, ácido fórmico e metanol seguem uma tendência similar de aumento nas correntes, comparando os voltamogramas da platina não modificada e com estanho adsorvido. Para a platina, as correntes de pico, próximo de 0,80 V, seguem uma tendência de aumento na ordem: formaldeído > ácido fórmico > metanol. Com a superfície modificada com estanho, é observada a mesma tendência de aumento nas correntes em potenciais mais negativos. Esta observação, está de acordo com a formação de espécies oxigenadas antecipada nos átomos de estanho, que fornece espécies oxigenadas para oxidação de CO_{ad}.

Quanto à etapa de formação de formiato adsorvido em ponte, HCOO_{ad}, uma fonte de espécies oxigenadas é necessária para a formação deste a partir de formaldeído e metanol. Assim, a formação prematura de espécies oxigenadas em átomos de estanho pode favorecer, também, a formação de formiato.

Com o intuito de comparar os resultados da eletro-oxidação de moléculas C1, foi investigada a eletro-oxidação de etanol em platina e eletrodos modificados com estanho, que serão apresentados na próxima seção. As principais espécies confirmadas por técnicas como DEMS e infravermelho são acetaldeído, ácido acético e CO_2 . [134,135] Em eletrodos de platina, nas condições de temperatura ambiente e altas concentrações de etanol (maiores que $0,50 \text{ mol L}^{-1}$) o produto majoritário é o acetaldeído [135]. A formação de CO_2 aumenta significativamente quando empregadas baixas concentrações [136] e/ou superfícies com grande número de defeitos, o que facilita a quebra das ligações C-C [137]. Como mencionado anteriormente, a deposição de estanho ocorre preferencialmente nos defeitos superficiais do catalisador. Este fato diminui ainda mais a possibilidade de quebra das ligações C-C, processo essencial para a formação de CO_2 . De fato, ocorre a maior formação de ácido acético em eletrodos de Pt-Sn, presumivelmente devido à oxidação do acetaldeído em potenciais abaixo de 0,60 V.

A Figura 47 apresenta a voltametria de eletrodos de platina e em PtSn_{ad} na presença de etanol, observa-se um aumento cerca de 10 vezes, comparada a platina, em potenciais abaixo de 0,60 V. Novamente, as espécies oxigenadas, formadas nos átomos de estanho, são fontes prematuras de oxigênio para a formação de ácido acético a partir do etanol ou do acetaldeído. Em eletrodos não modificados, o ácido acético somente é produzido em potenciais maiores do que 0,55 V. Comparando o etanol com as moléculas C1, as correntes de oxidação na região de altos potenciais, em eletrodos de platina, são próximas das correntes de oxidação do metanol. Como um dos principais produtos da oxidação dos álcoois são HCOO_{ad} e $\text{H}_3\text{CCOO}_{\text{ad}}$, para metanol e etanol, respectivamente, o eletrodo permanece parcialmente envenenado em altos potenciais, o que reduz as correntes de oxidação frente ao formaldeído e ácido fórmico. Em eletrodos modificados com estanho, o ordem muda, e as correntes de oxidação na região de baixos potenciais segue como: formaldeído > etanol > ácido fórmico > metanol.

Figura 47 - Voltametria cíclica da Pt (linha preta) e PtSn_{ad} (linha vermelha) em solução 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 0,5 mol L⁻¹ de etanol. Sn *upd* com (a) $\theta_{Sn} \approx 0,6$. Velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ e temperatura de 25 °C.

A Figura 48 apresenta a série de potencial obtida durante a eletro-oxidação do formaldeído em platina (linha preta) e em PtSn_{ad} (linha vermelha) em modo galvanostático.

Figura 48 - Séries de potencial obtidas durante a eletro-oxidação do formaldeído (0,5 mol L⁻¹) em platina (linha preta) e PtSn_{ad} (linha vermelha) em solução 0,50 mol l⁻¹ de H₂SO₄. Sn *upd* com $\theta_{Sn} \approx 0,5$ e temperatura de 25 °C.

Considerando, aproximadamente, a mesma densidade de corrente, os instantes iniciais das oscilações de potencial em superfície de PtSn_{ad} , apresentam características completamente distintas da superfície não modificada. Com amplitude menor e deslocada para valores de potencial menos positivos e um drástico decréscimo de frequência frente ao eletrodo não modificado. Após, aproximadamente 10 minutos, o potencial mínimo das oscilações em platina, aumenta, atingindo valores semelhantes ao das oscilações em PtSn_{ad} , Figura 48 b. Esta observação, reflete o aumento do envenenamento com a evolução da série temporal e a gradativa deterioração dos sítios ativos para formação de espécies oxigenadas. Na superfície modificada com estanho, a frequência aumenta com a evolução da série temporal, mas, ainda assim, cerca de 7 vezes menor que me platina.

Como discutido nas seções anteriores, a eletro-oxidação oscilatória de ácido fórmico em eletrodos de PtSn_{ad} tem características diferentes comparadas ao eletrodo de platina, ver Figura 23. Em eletrodos de platina, formaldeído e ácido fórmico têm propriedades oscilatórias distintas. Porém, em eletrodos de PtSn_{ad} , estes oscilam na mesma região de potencial, máximo e mínimo das oscilações são aproximadamente iguais. Este fato pode ser indício de um mesmo grau de recobrimento de CO_{ad} na presença de estanho.

A eletro-oxidação oscilatória do metanol ocorre no intervalo de potencial entre 0,60 V a 0,85 V, em eletrodos de platina, ver Figura 49. A presença do estanho, na superfície da platina, não altera significativamente a amplitude e seu intervalo de potencial, somente a frequência e a morfologia são alteradas.

Figura 49 - Séries de potencial obtidas durante a eletro-oxidação de metanol ($0,5 \text{ mol l}^{-1}$) em eletrodos de platina (linha preta) e PtSn_{ad} (linha vermelha) em solução $0,50 \text{ mol l}^{-1}$ de H_2SO_4 . Sn *upd* com $\theta_{\text{Sn}} \approx 0,5$ e corrente aplicada de 0,10 mA.

A análise das séries temporais de potencial obtidas durante a eletro-oxidação do formaldeído, ácido fórmico e metanol, em eletrodos modificados com estanho, sugere que: (i) em todos os casos em que a formação de CO é relativamente alta, para formaldeído e ácido fórmico, as oscilações visitam potenciais mais negativos comparados a platina. Provavelmente, devido à ação do mecanismo bifuncional; (ii) Para o metanol, o sistema visita os mesmo potenciais em platina e no eletrodo modificado, devido à menor quantidade de CO adsorvido e a frequência de oscilação diminui cerca de 5 vezes.

Neste sentido, o estado do CO_{ad} em uma camada menos densa, pode tornar pouco favorável a remoção oxidativa em baixos potenciais na presença de estanho. Estudos sugerem, que são as espécies do tipo SnO_x , e não o estanho metálico, que favorecem a oxidação do metanol em eletrólito ácido [121]. Para alguns metais de transição, a camada de óxidos formada na superfície favorece a adsorção de orgânicos provenientes do eletrólito como é o caso do titânio, telúrio, cobre e zinco [138]; no caso do estanho, estudos teóricos de DFT sugerem que as moléculas orgânicas pequenas como metanol não interagem diretamente com o Sn ou SnO_x [121]. Sendo assim, o mecanismo de ação do bimetalico de platina e estanho na oxidação do metanol é do tipo *Langmuir-Hinshelwood* [102]. As espécies oxigenadas, além de reagirem com o CO_{ad} , formando CO_2 , podem, também, reagir com o intermediário CHO para gerar HCOO_{ad} . Isto explicaria os baixos valores de corrente nos voltamogramas de metanol em eletrodos de PtSn_{ad} .

Em eletrocatalise é comum a formação de espécies que bloqueiam os sítios ativos, venenos como o CO_{ad} e óxidos irreversíveis. Mas, em alguns casos, a natureza do veneno ainda não é muito clara, como para a eletro-oxidação do metanol e etanol. Se para o formaldeído e ácido fórmico o CO_{ad} é claramente uma espécie que bloqueia os sítios da platina, para o metanol, o CO_{ad} pode ser um intermediário da reação. [139] Em platina policristalina, o grande número de defeitos e a presença de espécies adsorvidas, podem antecipar a formação de espécies oxigenadas, como no caso de superfícies monocristalinas. O veneno para o caso do metanol pode ser o HCOO_{ad} que possui uma baixa velocidade de conversão a CO_2 .

Para o caso do etanol, a quantidade de CO_{ad} formado é pequena, assim, o CO_{ad} tem pouca influência como veneno e o produto majoritário é o acetaldeído. Na presença de estanho o produto principal se torna o ácido acético devido à grande disponibilidade da

átomos de oxigênio. O ácido acético, apesar de ser muito solúvel, tem grande potencial para envenenar a superfície da platina, o que diminui a velocidade da reação global.

A Figura 50 apresenta, os primeiros ciclos, das séries de potencial para a eletro-oxidação do etanol em Pt (linha preta) e PtSn_{ad} (linha vermelha).

Figura 50 - Séries de potencial obtidas durante a eletro-oxidação de etanol (0,5 mol L⁻¹) em eletrodos de platina (linha preta) e PtSn_{ad} (linha vermelha) em solução 0,50 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Sn *upd* com $\theta_{Sn} \approx 0,6$. Nas densidades de corrente aplicada de 0,64 mA cm⁻² e 0,67 mA cm⁻² em platina e PtSn_{ad}, respectivamente.

Observa-se que a presença do estanho diminui o potencial máximo das oscilações em aproximadamente 0,2 V e o potencial de mínimo permanece próximo de 0,5 V. Em eletrodos de platina, a produção de acetaldeído tem início em 0,4 V, seguida da formação de ácido acético em potenciais próximos de 0,6 V. Em 0,80 V, a produção de ácido acético e o recobrimento de acetato atingem um máximo. O decréscimo de 0,2 V, no potencial de máximo das oscilações, é factível com a antecipação de espécies oxigenadas nos sítios de estanho, o que aumenta a produção de ácido acético e rapidamente envenena a superfície em baixos potenciais, 0,40 V, recomeçando o ciclo.

Diferentemente dos outros casos, formaldeído e ácido fórmico, em que o processo de autolimpeza da superfície gera CO₂, sendo eliminado do sistema, o ácido acético permanece na superfície adsorvido ou se difunde para o seio da solução, podendo eventualmente difundir para a dupla camada e re-adsorver. Este processo de adsorção e re-adsorção limita a estabilidade das oscilações com etanol tanto em platina quanto em PtSn_{ad}. Em cada caso o potencial de máximo aumenta continuamente até atingir a região limite de evolução de oxigênio, decretando o término da série temporal.

5 CONCLUSÕES

Esta tese de doutorado apresentou o estudo de sistemas afastados do estado de equilíbrio termodinâmico, com foco na eletrocatalise de moléculas orgânicas pequenas, principalmente o ácido fórmico. Utilizando-se a modificação superficial do eletrodo de platina por deposição de outro metal em regime de subtensão e o uso de intermetálicos ordenados, foi possível caracterizar o comportamento do sistema frente a estas mudanças e extrair informações mecanísticas. Desta tese pode-se então separar algumas conclusões principais, como segue.

A reação de eletro-oxidação oscilatória de ácido fórmico em intermetálicos ordenados de platina e estanho afeta consideravelmente a dinâmica oscilatória, frente à reação em eletrodo de platina não modificada. As oscilações, em eletrodos de Pt₃Sn e PtSn, são caracterizadas pelo decréscimo no potencial médio e na frequência oscilatória, com um surpreendente aumento do número de ciclos. De modo geral, estas observações são resultados do substancial aumento na atividade catalítica nas superfícies de Pt₃Sn e PtSn para a eletro-oxidação do ácido fórmico, como também visto nos perfis voltamétricos.

A velocidade dos processos auto-organizados de envenenamento superficial, foi estimada, à cada ciclo, e ocorre de 2-11 vezes mais baixa nos eletrodos de Pt₃Sn, dependendo da corrente aplicada. Em regime oscilatório, Boscheto *et al.* [51] comprovaram, por medidas de infra vermelho *in situ*, que a velocidade de desativação da superfície é cerca de 5-6 vezes menor do que em regime estacionário, devido à formação de espécies oxigenadas em altos potenciais na platina. A presença do estanho facilita a formação prematura destas espécies reduzindo o envenenamento.

A análise completa da série temporal, descrita por Boscheto *et al.* [51], durante a eletro-oxidação oscilatória de metanol, permitiu verificar que o potencial médio do eletrodo aumenta e o recobrimento de CO diminui, a cada ciclo. Mais tarde, Nagao *et al.* e Cabral *et al.* concluíram que o acúmulo de espécies oxigenadas ao longo da série temporal é o principal responsável pelo *drift* durante a eletro-oxidação oscilatória de moléculas orgânicas pequenas[55,56]. Estas observações são corroboradas pelos estudos apresentados nesta tese. A maior tolerância ao veneno e os baixos potenciais visitados durante as oscilações de ácido fórmico em intermetálicos de PtSn, dificultam a formação de espécies oxigenadas em sítios de

platina, retardando o mecanismo de desativação da superfície (*place-exchange*). Este processo resulta na diminuição do *drift*, com um aumento significativo do número de ciclos para algo em torno de 2200 ciclos (dentro de mais de 40 horas), como resultado da diminuição do *drift* devido, principalmente, à estabilidade química e estrutural da superfície intermetálica de PtSn. A modelagem e as simulações numéricas indicaram que os processos superficiais são os principais responsáveis pela estabilização das oscilações.

O processo lento de desativação dos sítios é refletido pela produção de dióxido de carbono durante as séries temporais. Nesta tese, verificou-se que, além do monóxido de carbono e as espécies oxigenadas, o principal responsável pela desativação dos sítios em altos potenciais é o formiato adsorvido em ponte. A etapa de decomposição desta espécie é lenta, o que impede a plena conversão à CO_2 do ácido fórmico pela via direta de oxidação. A modificação do eletrodo com estanho antecipa a remoção de CO, aumenta a velocidade de decomposição de formiato adsorvido e retarda a formação de óxidos em platina, como demonstrado pela modelagem e pelas simulações numéricas, com destaque para as etapas que produzem dióxido de carbono no modelo.

Finalmente, modificando-se a superfície com bismuto foi possível avaliar o efeito catalítico para a eletro-oxidação do ácido fórmico. A mudança na estrutura eletrônica da platina, é, possivelmente, a causa do aumento na catálise na presença de pequenas quantidades de bismuto adsorvido. Por outro lado, na presença de estanho, o maior efeito deve ser causado pelo mecanismo bifuncional. O regime oscilatório, em comparação ao convencional, indica que a normalização pelos sítios ativos de platina pode superestimar a catálise da superfície contendo estanho, frente às superfícies contendo bismuto. Ademais, o estudo comparativo da eletro-oxidação oscilatória de formaldeído, ácido fórmico, metanol e etanol em superfícies modificadas mostrou-se de grande valia ao fornecer informações sobre o mecanismo destas reações. Para o caso de formaldeído e ácido fórmico, cujas decomposições geram um alto recobrimento de CO, a modificação da superfície de platina com estanho diminui os potenciais visitados durante as oscilações e a velocidade de envenenamento da superfície pela remoção oxidativa do monóxido de carbono. Este fenômeno não ocorre para metanol e, para o caso do etanol, a diminuição do potencial somente ocorre nos primeiros ciclos, pois a presença do estanho catalisa etapas reacionais que produzem espécies que podem envenenar o eletrodo, como formiato e ácido acético.

6 REFERÊNCIAS

- [1] M.W. BREITER, Anodic Oxidation of Formic Acid on Platinum - II: Interpretation of Potentiostatic Current/Potential Curves. Reactions Mechanism in Perchloric Acid Solutions, **Electrochim. Acta.** 8 (1963) 457–470.
- [2] M.W. BREITER, On the Nature of Formic Acid Adsorption at platinum Electrodes in Perchloric Acid Solution, **Electrochim. Acta.** 10 (1965) 503–508.
- [3] M.W. BREITER, A Study of Intermediates Adsorbed on Platinized Platinum during the Steady-state of Methanol, Formic Acid and Formaldehyde, **J. Electroanal. Chem.** 14 (1967) 407–413.
- [4] A. CAPON, R. PARSONS, The Oxidation of Formic Acid on Noble Metal Electrodes II. A Comparison of the Behavior of Pure Electrodes, **Electroanal. Chem. Interracial Electrochem.** 44 (1973) 239–254.
- [5] A. CUESTA, G. CABELLO, C. GUTIÉRREZ, M. OSAWA, Adsorbed formate: the key intermediate in the oxidation of formic acid on platinum electrodes., **Phys. Chem. Chem. Phys.** 13 (2011) 20091–5.
- [6] G. SAMJESKE, A. MIKI, S. YE, A. YAMAKATA, Y. MUKOUYAMA, H. OKAMOTO, et al., Potential Oscillations in Galvanostatic Electrooxidation of Formic Acid on Platinum: A Time-Resolved Surface-Enhanced Infrared Study, **J. Phys. Chem. B.** 109 (2005) 23509–23516.
- [7] Y. MUKOUYAMA, M. KIKUCHI, G. SAMJESKÉ, M. OSAWA, H. OKAMOTO, Potential oscillations in galvanostatic electrooxidation of formic acid on platinum: a mathematical modeling and simulation., **J. Phys. Chem. B.** 110 (2006) 11912–7.
- [8] K. KUNIMATSU, Infrared Spectroscopy Study of Methanol and Formic Acid Adsorbates on a Platinum Electrode. Part I. Comparison of the Infrared Absorption Intensities of Linear CO Derived from CO, CH₃OH and HCOOH, **J. Electroanal. Chem.** 213 (1986) 149–157.
- [9] M. WATANABE, Y. FURUUCHI, S. MOTOO, Electrocatalysis by Ad-atoms. Part XIII. Preparation of Ad-electrodes with Tin Ad-atoms for Methanol, Formaldehyde and Formic Acid Fuels Cells, **J. Electroanal. Chem.** 191 (1985) 367–375.
- [10] Y.X. CHEN, M. HEINEN, Z. JUSYS, R.J. BEHM, Kinetics and mechanism of the electrooxidation of formic acid-spectroelectrochemical studies in a flow cell., **Angew. Chemie.** 45 (2006) 981–5.
- [11] Y.-X. CHEN, M. HEINEN, Z. JUSYS, R.J. BEHM, Kinetic isotope effects in complex reaction networks: formic acid electro-oxidation., **ChemPhysChem.** 8 (2007) 380–5.
- [12] J. JOO, T. UCHIDA, A. CUESTA, M.T.M. KOPER, M. OSAWA, The Effect of pH on the Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid/Formate on Platinum: A Mechanistic
-

- Study by Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Coupled with Cyclic Voltammetry, **Electrochim. Acta.** 129 (2014) 127–136.
- [13] J. JOO, T. UCHIDA, A. CUESTA, M.T.M. KOPER, M. OSAWA, Importance of acid-base equilibrium in electrocatalytic oxidation of formic acid on platinum., **J. Am. Chem. Soc.** 135 (2013) 9991–4.
- [14] S. BRIMAUD, J. SOLLA-GULLÓN, I. WEBER, J.M. FELIU, R.J. BEHM, Formic Acid Electrooxidation on Noble-Metal Electrodes: Role and Mechanistic Implications of pH, Surface Structure, and Anion Adsorption, **ChemElectroChem.** 1 (2014) 1075–1083.
- [15] A. CUESTA, G. CABELLO, M. OSAWA, C. GUTIE, Mechanism of the Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Metals, **ACS Catal.** (2012) 728–738.
- [16] Y.-X. CHEN, M. HEINEN, Z. JUSYS, R.J. BEHM, Bridge-bonded formate: active intermediate or spectator species in formic acid oxidation on a Pt film electrode?, **Langmuir.** 22 (2006) 10399–408.
- [17] W. GAO, E.H. SONG, Q. JIANG, T. JACOB, Revealing the active intermediates in the oxidation of formic Acid on au and Pt(111)., **Chemistry.** 20 (2014) 11005–12.
- [18] Y.X. CHEN, S. YE, M. HEINEN, Z. JUSYS, M. OSAWA, R. JU, Application of In-situ Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Spectroscopy for the Understanding of Complex Reaction Mechanism and Kinetics : Formic Acid Oxidation on a Pt Film Electrode at Elevated Temperatures, **J. Phys. Chem. B.** 110 (2006) 9534–9544.
- [19] Z. JUSYS, R.J. BEHM, **Fuel Cell Catalysis - A Surface Science Approach**, 1st ed., Wiley, 2009.
- [20] G. SAMJESKÉ, M. OSAWA, Current Oscillations during Formic Acid Oxidation on a Pt Electrode: Insight into the Mechanism by Time-Resolved IR Spectroscopy, **Angew. Chemie Int. Ed.** 44 (2005) 5694–5698.
- [21] V.S. BAGOTZKY, Y.B. VASSILIEV, ABSORPTION OF ORGANIC SUBSTANCES PLATINUM ELECTRODES, **Electrochim. Acta.** 11 (1966) 1439–1461.
- [22] Y.X. CHEN, M. HEINEN, Z. JUSYS, R.J. BEHM, Potential-Induced CO island formation on a platinum thin-film electrode in the H-upd potential region, **J. Phys. Chem. C.** 111 (2007) 435–438.
- [23] A. CAPON, R. PARSONS, The Oxidation of Formic Acid at Noble Metal Electrodes. Part III. Intermediate and Mechanism on Platinum Electrodes, **Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.** 45 (1973) 205–231.
- [24] R.R. ASZIC, D.N. SIMIC, A.R. DESPIC, D.M. DRAZIC, Electrocatalysis by foreign metal monolayers: oxidation of formic acid on platinum, **J. Electroanal. Chem.** 65 (1975) 587–601.
-

-
- [25] X.H. XIA, New Insights Into the Influence of upd Sn on the Oxidation of Formic Acid on Platinum in Acidic Solution, **Electrochim. Acta.** 45 (1999) 1057–1066.
- [26] G. STALNIONIS, L. TAMAŠAUSKAITĖ-TAMAŠIŪNAITĖ, V. PAUTIENIENĖ, A. SUDAVIČIUS, Z. JUSYS, Modification of a Pt surface by spontaneous Sn deposition for electrocatalytic applications, **J. Solid State Electrochem.** 8 (2004) 892–899.
- [27] M.J. LLORCA, E. HERRERO, J.M. FELIU, A. ALDAZ, Formic Acid Oxidation on Pt(111) Electrodes Modified by Irreversibly Adsorbed Selenium, **J. Electroanal. Chem.** 373 (1994) 217–225.
- [28] G. KOKKINIDIS, Underpotential deposition and electrocatalysis, **J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.** 201 (1986) 217–236.
- [29] K. WANG, H.A. GASTEIGER, N.M. MARKOVIC, P.N. Jr. Ross, On the reaction pathway for methanol and carbon monoxide electrooxidation on Pt-Sn alloy versus Pt-Ru alloy surfaces, **Electrochim. Acta.** 41 (1996) 2587–2593.
- [30] M. A NASCIMENTO, J. A C. GALLAS, H. VARELA, Self-organized distribution of periodicity and chaos in an electrochemical oscillator., **Phys. Chem. Chem. Phys.** 13 (2011) 441–6.
- [31] K. KRISCHER, H. VARELA, Oscillations and other dynamic instabilities, in: **Handb. Fuel Cells – Fundam. Technol. Appl.**, 2003: pp. 679–701.
- [32] H. VARELA, Da parte para o todo: auto-organização dinâmica em sistemas físico-químicos, **Cienc. Cult.** (2011) 23–25.
- [33] G. NICOLIS, I. PRIGOGINE, **Self-Organization in Nonequilibrium Systems: From Dissipative Structures to Order through Fluctuations**, 1st ed., WILEY-VCH, 1977.
- [34] I.R. EPSTEIN, J.A. POJMAN, **An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics Oscillations - Waves Patterns and Chaos**, New York Oxford, 1998.
- [35] H. VARELA, **Spatiotemporal Pattern Formation during Electrochemical Oxidation of Hydrogen on Platinum**, Freien Universität Berlin, 2003.
- [36] R. IMBIHL, M.P. COX, G. ERTL, Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100): Experiments, **J. Chem. Phys.** 84 (1986) 3519.
- [37] G. ERTL, P.R. NORTON, J. RÜSTIG, Kinetic Oscillations in the Platinum-Catalysed Oxidation of CO, **Phys. Rev. Lett.** 49 (1982) 177–180.
- [38] D. SAZOU, M. PAGITSAS, Current oscillations associated with pitting corrosion processes induced by iodide ions on the partially passive cobalt surface polarized in sulphuric acid solutions, **Electrochim. Acta.** 38 (1993) 835–845.
- [39] C. WANG, S. CHEN, X. YU, The Nature of the Potentiostatic Current Oscillations at Iron/Sulfuric Acid Solution Interface, **Electrochim. Acta.** 39 (1994) 577–580.
-

-
- [40] V. PARKHUTIK, Chaos-order transitions at corroding silicon surface, **Mater. Sci. Eng. B.** 88 (2002) 269–276.
- [41] V. PARKHUTIK, Silicon anodic oxides grown in the oscillatory anodisation regime – kinetics of growth, composition and electrical properties, **Solid. State. Electron.** 45 (2001) 1451–1463.
- [42] A. MOTA, P.P. LOPES, E.A. TICIANELLI, E.R. GONZALEZ, H. VARELA, Complex Oscillatory Response of a PEM Fuel Cell Fed with H₂/CO and Oxygen, **J. Electrochem. Soc.** 157 (2010) B1301–B1304.
- [43] P.P. LOPES, E.A. TICIANELLI, H. VARELA, Potential oscillations in a proton exchange membrane fuel cell with a Pd–Pt/C anode, **J. Power Sources.** 196 (2011) 84–89.
- [44] P.P. LOPES, B.C. BATISTA, G.A. SAGLIETTI, H. VARELA, E.A. TICIANELLI, Real-time determination of CO₂ production and estimation of adsorbate coverage on a proton exchange membrane fuel cell under oscillatory operation, **J Solid State Electrochem.** 17 (2013) 1851–1859.
- [45] P. GRAUEL, H. VARELA, K. KRISCHER, F. HABER, I. DER MAX, P. GESELLSCHAFT, Spatial Bifurcations of Fixed Points and Limit Cycles During The Electrochemical Oxidation of H on Pt Ring-electrodes, **Faraday Discuss.** 120 (2001) 165–178.
- [46] K. KRISCHER, H. VARELA, A. BONNEFONT, Stability of Uniform Electrode States in the Presence of Ohmic Drop Compensation, **Electrochim. Acta.** 49 (2003) 103–115.
- [47] F. PLENGE, H. VARELA, M. LÜBKE, K. KRISCHER, Quantitative Modeling of the Oscillatory Electrooxidation of Hydrogen on Pt in the Presence of Poisons, **Zeitschrift Für Phys. Chemie.** 217 (2003) 365–382.
- [48] H. VARELA, C. BETA, A. BONNEFONT, K. KRISCHER, A Hierarchy of Global Coupling Induced Cluster Patterns During The Oscillatory H₂-Electrooxidation Reaction on a Pt Ring-electrode, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 7 (2005) 2429–2439.
- [49] H. VARELA, C. BETA, A. BONNEFONT, K. KRISCHER, Transitions to Electrochemical Turbulence, **Phys. Rev. Lett.** 94 (2005) 1–4.
- [50] R. NAGAO, I.R. EPSTEIN, E.R. GONZALEZ, H. VARELA, Temperature (Over)Compensation in an Oscillatory Surface Reaction, **J. Phys. Chem. A.** 112 (2008) 4617–4624.
- [51] E. BOSCHETO, B.C. BATISTA, R.B. LIMA, H. VARELA, A surface-enhanced infrared absorption spectroscopic (SEIRAS) study of the oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum, **J. Electroanal. Chem.** 642 (2010) 17–21.
- [52] C.P. OLIVEIRA, N. V LUSSARI, E. SITTA, H. VARELA, Oscillatory electro-oxidation of glycerol on platinum, **Electrochim. Acta.** 85 (2012) 674–679.
-

-
- [53] E. SITTA, R. NAGAO, H. VARELA, The electro-oxidation of ethylene glycol on platinum over a wide pH range: oscillations and temperature effects., **PLoS One.** 8 (2013) e75086.
- [54] G.C. A FERREIRA, B.C. BATISTA, H. VARELA, Experimental assessment of the sensitiveness of an electrochemical oscillator towards chemical perturbations., **PLoS One.** 7 (2012) e50145.
- [55] R. NAGAO, E. SITTA, H. VARELA, Stabilizing Nonstationary Electrochemical Time Series, **J. Phys. Chem. C.** 114 (2010) 22262–22268.
- [56] M.F. CABRAL, R. NAGAO, E. SITTA, M. EISWIRTH, H. VARELA, Mechanistic aspects of the linear stabilization of non-stationary electrochemical oscillations, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 15 (2013) 1437–1442.
- [57] C.A. ANGELUCCI, H. VARELA, E. HERRERO, J.M. FELIU, Activation Energies of the Electrooxidation of Formic Acid on Pt(100), **J. Phys. Chem. C.** 113 (2009) 18835–18841.
- [58] E.A. CARBONIO, R. NAGAO, E.R. GONZALEZ, H. VARELA, Temperature effects on the oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 11 (2009) 665–670.
- [59] E. SITTA, M. A NASCIMENTO, H. VARELA, Complex kinetics, high frequency oscillations and temperature compensation in the electro-oxidation of ethylene glycol on platinum., **Phys. Chem. Chem. Phys.** 12 (2010) 15195–206.
- [60] B.C. BATISTA, G.C. A FERREIRA, H. VARELA, The effect of poisoning species on the oscillatory dynamics of an electrochemical reaction, **J. Phys. Conf. Ser.** 285 (2011) 012003.
- [61] Z. KISS, E. SITTA, H. VARELA, On the Limit of Frequency of Electrochemical Oscillators and Its Relationship to Kinetic Parameters, **J. Phys. Chem. C.** 116 (2012) 9561–9567.
- [62] F.N. ALBAHADILY, M. SCHELL, Observation of Several Different Temporal Patterns Oxidation of Formic Acid at a Rotating Platinum-Disk Electrode in an Acidic Medium, **J. Electroanal. Chem.** 308 (1991) 151–173.
- [63] S. CHEN, T. NOLES, M. SCHELL, Differences in Oscillations and Sequences of Dynamical States Caused by Anion Adsorption in the Electrochemical Oxidation of Formic Acid, **J. Phys. Chem. A.** 104 (2000) 6791–6798.
- [64] M. SCHELL, F.N. ALBAHADILY, J. SAFAR, Y. XU, Characterization of oscillatory states in the electrochemical oxidation of formaldehyde and formate/formic acid, **J. Phys. Chem.** 93 (1989) 4806–4810.
- [65] P. STRASSER, M. EISWIRTH, G. ERTL, Oscillatory instabilities during formic acid oxidation on Pt(100), Pt(110) and Pt(111) under potentiostatic control. II. Model calculations, **J. Chem. Phys.** 107 (1997) 991.
-

-
- [66] H. OKAMOTO, N. TANAKA, M. NAITO, Chaotic and Periodic Potential Oscillations in Formaldehyde Oxidation, **J. Phys. Chem. A.** 102 (1998) 7343–7352.
- [67] N. MARKOVIC, P.N. ROSS, Oscillatory behavior in the electrochemical oxidation of formic acid on platinum (100), **J. Phys. Chem.** 97 (1993) 9771–9778.
- [68] N. PERINI, E. SITTA, A.C.D. ANGELO, H. VARELA, Electrocatalytic activity under oscillatory regime : The electro-oxidation of formic acid on ordered Pt₃Sn intermetallic phase, **Catal. Commun.** 30 (2013) 23–26.
- [69] N. PERINI, B.C. BATISTA, A.C.D. ANGELO, I.R. EPSTEIN, H. VARELA, Long-Lasting Oscillation in the Electro-oxidation of Formic Acid on PtSn Intermetallic Surfaces, **ChemPhysChem.** 15 (2014) 1753–1760.
- [70] H. TRIBUTSCH, The challenge of non-linear and co-operative mechanisms for electrocatalysis, **Electrochim. Acta.** 39 (1994) 1495–1502.
- [71] R. NAGAO, D. A. CANTANE, F.H.B. LIMA, H. VARELA, The dual pathway in action: decoupling parallel routes for CO₂ production during the oscillatory electro-oxidation of methanol., **Phys. Chem. Chem. Phys.** 14 (2012) 8294–8.
- [72] M.M. RICHARD HANKE-RAUSCHENBACH, AND K. SUNDMACHER, Nonlinear dynamics of fuel cells: a review, **Rev. Chem. Eng.** 27 (2011) 23–52.
- [73] R. NAGAO, D.A. CANTANE, F.H.B. LIMA, H. VARELA, Influence of Anion Adsorption on the Parallel Reaction Pathways in the Oscillatory Electro-oxidation of Methanol, **J. Phys. Chem. C.** 117 (2013) 15098–15105.
- [74] B.C. BATISTA, E. SITTA, M. EISWIRTH, H. VARELA, Autocatalysis in the open circuit interaction of alcohol molecules with oxidized Pt surfaces, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 10 (2008) 6686–6692.
- [75] M. ORLIK, **Self-Organization in Electrochemistry System I - General Principals of Self-Organization. Temporal Instabilities**, 1st ed., Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [76] A. BONNEFONT, H. VARELA, K. KRISCHER, Stationary spatial patterns during bulk CO electrooxidation on platinum., **J. Phys. Chem. B.** 109 (2005) 3408–15.
- [77] P.N. ROSS JR., N.M. MARKOVIC, Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts, **Surf. Sci. Rep.** 45 (2002) 117–229.
- [78] H. WANG, L. ALDEN, F.J. DISALVO, H.D. ABRUNA, Electrocatalytic mechanism and kinetics of SOMs oxidation on ordered PtPb and PtBi intermetallic compounds: DEMS and FTIRS study, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 10 (2008) 3739–3751.
- [79] E. CASADO-RIVERA, D.J. VOLPE, L. ALDEN, C. LIND, C. DOWNIE, T. VÁZQUEZ-ALVAREZ, et al., Electrocatalytic activity of ordered intermetallic phases for fuel cell applications., **J. Am. Chem. Soc.** 126 (2004) 4043–9.
-

-
- [80] D.R. BLASINI, D. ROCHEFORT, E. FACHINI, L.R. ALDEN, F.J. DISALVO, C.R. CABRERA, et al., Surface composition of ordered intermetallic compounds PtBi and PtPb, **Surf. Sci.** 600 (2006) 2670–2680.
- [81] L.M.C. PINTO, E.R. SILVA, R. CARAM, G. TREMILIOSI-FILHO, A.C.D. ÂNGELO, Preparation and characterization of ordered intermetallic platinum phases for electrocatalytic applications, **Intermetallics**. 16 (2008) 246–254.
- [82] E. CASADO-RIVERA, Z. GÁL, A.C.D. ANGELO, C. LIND, F.J. DISALVO, H.D. ABRUÑA, Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid at an Ordered Intermetallic PtBi Surface, **ChemPhysChem**. 4 (2003) 193–199.
- [83] K. KOVNIR, J. OSSWALD, M. ARMBRÜSTER, D. TESCHNER, G. WEINBERG, U. WILD, et al., Etching of the intermetallic compounds PdGa and Pd₃Ga₇: An effective way to increase catalytic activity?, **J. Catal.** 264 (2009) 93–103.
- [84] A. H. HANER, Surface composition determination of Pt–Sn alloys by chemical titration with carbon monoxide, **J. Vac. Sci. Technol. A**. 10 (1992) 2718.
- [85] D.Y. DESARIO, F.J. DISALVO, Ordered Intermetallic Pt–Sn Nanoparticles: Exploring Ordering Behavior across the Bulk Phase Diagram, **Chem. Mater.** 26 (2014) 2750–2757.
- [86] B. BEDEN, A. BEWICK, Oscillatory Kinetics in the Electrochemical Oxidation of Formate Ions During the Deposition of Rhodium Electrode. Part I. Experimental Observation., **J. Electroanal. Chem.** 107 (1980) 127–145.
- [87] B. BEDEN, C. LAMY, A. BEWICK, Oscillatory Kinetics in the Electrochemical Oxidation of Formate Ions during the Deposition of Rhodium Electrode Part II. Mechanistic Considerations., **J. Electroanal. Chem.** 121 (1981) 115–124.
- [88] C.T. CAMPBELL, L.H. LEUNG, M.J. WEAVER, Adsorption and Electrooxidation of Carbon Monoxide on Rhodium and Ruthenium Coated Gold Electrodes As Probed by Surface Enhanced Raman Spectroscopy, **Langmuir**. 4 (1988) 1076–1083.
- [89] J. LEE, P. STRASSER, M. EISWIRTH, G. ERTL, On the origin of oscillations in the electrocatalytic oxidation of HCOOH on a Pt electrode modified by Bi deposition, **Electrochim. Acta**. 47 (2001) 501–508.
- [90] M. TIAN, B.E. CONWAY, Phenomenology of Oscillatory Electro-oxidation of Formic Acid at Pd: Role of Surface Oxide Films Studied by Voltammetry, Impedance Spectroscopy and Nanogravimetry, **J. Electroanal. Chem.** 581 (2005) 176–189.
- [91] M. BALDAUF, D.M. KOLB, Formic Acid Oxidation on Ultrathin Pd Films on Au(hkl) and Pt(hkl) Electrodes, **J. Phys. Chem.** 3654 (1996) 11375–11381.
- [92] P. STRASSER, M. LÜBKE, F. RASPEL, M. EISWIRTH, G. ERTL, Oscillatory instabilities during formic acid oxidation on Pt(100), Pt(110) and Pt(111) under potentiostatic control. I. Experimental, **J. Chem. Phys.** 107 (1997).
-

- [93] H. OKAMOTO, N. TANAKA, Potential Oscillations Mechanism for Formaldehyde Oxidation on Platinum, **Electrochim. Acta.** 38 (1993) 503–509.
- [94] Y.B. VASSILIEV, V.S. BAGOTZKY, N. V OSETROVA, A.A. MIKHAILOVA, The mechanism of tin-promoted electrochemical oxidation of organic substances on platinum, **J. Electroanal. Chem.** 97 (1979) 63–76.
- [95] C.H. HARMANN, A. HAMNETT, W. VIELSTICH, **Electrochemistry**, 1st ed., WILEY-VCH, 2007.
- [96] R. NAGAO, **Elucidação de Mecanismos Reacionais em Regime Longe do Equilíbrio Termodinâmico**, Universidade de São Paulo, 2013.
- [97] E. SANTOS, L.M.C. PINTO, G. SOLDANO, A.F. INNOCENTE, A.C.D. ÂNGELO, W. SCHMICKLER, Hydrogen oxidation on ordered intermetallic phases of platinum and tin – A combined experimental and theoretical study, **Catal. Today.** 202 (2013) 191–196.
- [98] J. FEARON, G.W. WATSON, Hydrogen adsorption and diffusion on Pt{111} and PtSn{111}, **J. Mater. Chem.** 16 (2006) 1989–1996.
- [99] E. SANTOS, L.M.C. PINTO, G. SOLDANO, A.F. INNOCENTE, A.C.D. ÂNGELO, W. SCHMICKLER, Hydrogen oxidation on ordered intermetallic phases of platinum and tin –A combined experimental and theoretical study, **Catal. Today.** 202 (2013) 191.
- [100] V.R. STAMENKOVIĆ, M. ARENZ, C. A LUCAS, M.E. GALLAGHER, P.N. ROSS, N.M. MARKOVIĆ, Surface chemistry on bimetallic alloy surfaces: adsorption of anions and oxidation of CO on Pt₃Sn(111)., **J. Am. Chem. Soc.** 125 (2003) 2736–45.
- [101] T. IWASITA AND B. BITTINS-CATTANEO, Electrocatalysis of Methanol Oxidation by adsorbed tin on platinum, **J. Electroanal. Chem.** 238 (1987) 151–161.
- [102] T.E. SHUBINA, M.T.M. KOPER, Quantum-chemical calculations of {CO} and {OH} interacting with bimetallic surfaces, **Electrochim. Acta.** 47 (2002) 3621–3628.
- [103] H.A. GASTEIGER, N.M. MARKOVIC, P.N. ROSS, Electrooxidation of CO and H₂/CO Mixtures on a Well-Characterized Pt₃Sn Electrode Surface, **J. Phys. Chem.** 99 (1995) 8945–8949.
- [104] K. KURIN-CSÖRGEI, I.R. EPSTEIN, M. ORBÁN, Systematic design of chemical oscillators using complexation and precipitation equilibria, **Nature.** 433 (2005) 139–142.
- [105] L.M.C. PINTO, M.F. JUÁREZ, A.C.D. ÂNGELO, W. SCHMICKLER, Some properties of intermetallic compounds of Sn with noble metals relevant for hydrogen electrocatalysis, **Electrochim. Acta.** 116 (2014) 39–43.

-
- [106] G. NEHER, L. POHLMANN, H. TRIBUTSCH, Mixed-Mode-Oscillations, Self-Similarity, and Time-Transient Chaotic Behavior in the (Photo-) Electrochemical System p-CuInSe₂/H₂O₂, **J. Phys. Chem.** 99 (1995) 17763–17771.
- [107] H. OKAMOTO, N. TANAKA, M. NAITO, Chaos in the Oxidation of Formaldehyde and/or Methanol, **J. Phys. Chem. A.** 101 (1997) 8480–8488.
- [108] H. OKAMOTO, M. KIKUCHI, Y. MUKOUYAMA, Effect of chloride ions on potential oscillation generated by formic acid oxidation, **J. Electroanal. Chem.** 622 (2008) 1–9.
- [109] A.F. INNOCENTE, A.C.D. ÂNGELO, Hydrogen oxidation on ordered intermetallic electrodes covered with CO, **J. Power Sources.** 175 (2008) 779–783.
- [110] H. OKAMOTO, Y. NUMATA, T. GOJUKI, Y. MUKOUYAMA, Different behavior of adsorbed bridge-bonded formate from that of current in the oxidation of formic acid on platinum, **Electrochim. Acta.** 116 (2014) 263–270.
- [111] H. ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, B.E. CONWAY, W.B.A. SHARP, The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces, **Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.** 43 (1973) 9–36.
- [112] J.A.M. PEREIRA, R.B. FARIA, Oscillatory Bromate-Oxalic Acid-Ce-Acetone-Sulfuric Acid Reaction, in CSTR, **J. Braz. Chem. Soc.** 15 (2004) 976–978.
- [113] G. RABAI, I. HANAZAKI, Temperature compensation in the oscillatory hydrogen peroxide-thiosulfate-sulfite flow system, **Chem. Commun.** (1999) 1965–1966.
- [114] J. ZHANG, R. DATTA, Higher Power Output in a PEMFC Operating under Autonomous Oscillatory Conditions in the Presence of CO, **Electrochem. Solid-State Lett.** 7 (2004) A37–A40.
- [115] D. KIM, K.J. KIM, Ionic polymer–metal composite actuators exhibiting self-oscillation, **Sensors Actuators A Phys.** 137 (2007) 129–133.
- [116] J. XU, D. YUAN, F. YANG, D. MEI, Z. ZHANG, Y.-X. CHEN, On the mechanism of the direct pathway for formic acid oxidation at a Pt(111) electrode., **Phys. Chem. Chem. Phys.** 15 (2013) 4367–76.
- [117] J.V. PERALES-RONDO, A. FERRE-VILAPLANA, J.M. FELIU, E. HERRERO, Oxidation Mechanism of Formic Acid on the Bismuth Adatom-Modified Pt(111) Surface, **J. Am. Chem. Soc.** 136 (2014) 13110–13113.
- [118] H. OKAMOTO, W. KON, Y. MUKOUYAMA, Stationary Voltammogram for Oxidation of Formic Acid on Polycrystalline Platinum, **J. Phys. Chem. B.** 108 (2004) 4432–4438.
- [119] A. CUESTA, Atomic ensemble effects in electrocatalysis: the site-knockout strategy., **ChemPhysChem.** 12 (2011) 2375–85.
-

-
- [120] N.M. MARKOVIĆ, H.A. GASTEIGER, P.N.R. JR, X. JIANG, I. VILLEGAS, M.J. WEAVER, Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces, **Electrochim. Acta.** 40 (1995) 91–98.
- [121] W.-P. ZHOU, W. AN, D. SU, R. PALOMINO, P. LIU, M.G. WHITE, et al., Electrooxidation of Methanol at SnO_x-Pt Interface: A Tunable Activity of Tin Nanoparticles, **J. Phys. Chem. Lett.** (2012) 3286–3290.
- [122] J.W. MAGEE, W. ZHOU, M.G. WHITE, Environmental Promotion of Pt surfaces for ethanol electro-oxidation by the addition of small SnO₂ nanoparticles : Activity and mechanism, **Appl. Catal. B Environ.** 153 (2014) 397–402.
- [123] E. LEIVA, T. IWASITA, E. HERRERO, J.M. FELIU, Effect of Adatoms in the Electrocatalysis of HCOOH Oxidation. A Theoretical Model, **Langmuir.** 7463 (1997) 6287–6293.
- [124] H. BALTRUSCHAT, Differential electrochemical mass spectrometry., **J. Am. Soc. Mass Spectrom.** 15 (2004) 1693–706.
- [125] J. CLAVILIER, J.M. FELIU, A. ALDAZ, An irreversible structure sensitive adsorption step in bismuth underpotential deposition at platinum electrodes, **J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.** 243 (1988) 419–433.
- [126] T.J. SCHMIDT, B.N. GRGUR, R.J. BEHM, N.M. MARKOVIC, P.N. ROSS, Bi adsorption on Pt(111) in perchloric acid solution: A rotating ring–disk electrode and XPS study, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 2 (2000) 4379–4386.
- [127] S.-C. CHANG, Y. HO, M.J. WEAVER, Applications of real-time infrared spectroscopy to electrocatalysis at bimetallic surfaces, **Surf. Sci.** 256 (1992) 81–94.
- [128] T. IWASITA, Methanol and CO electrooxidation, in: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.), **Handb. Fuel Cells – Fundam. Technol. Appl.**, John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [129] A. CUESTA, M. ESCUDERO, B. LANOVA, H. BALTRUSCHAT, Cyclic voltammetry, FTIRS, and DEMS study of the electrooxidation of carbon monoxide, formic acid, and methanol on cyanide-modified Pt(111) electrodes., **Langmuir.** 25 (2009) 6500–7.
- [130] R. REICHERT, J. SCHNAIDT, Z. JUSYS, R.J. BEHM, The Influence of Reactive Side Products on the Electrooxidation of Methanol-A Combined In Situ Infrared Spectroscopy and Online Mass Spectrometry Study., **Phys. Chem. Chem. Phys.** 16 (2014) 13780–99.
- [131] A. A. ABD-EL-LATIF, H. BALTRUSCHAT, Formation of methylformate during methanol oxidation revisited: The mechanism, **J. Electroanal. Chem.** 662 (2011) 204–212.
- [132] E. A BATISTA, T. IWASITA, Adsorbed intermediates of formaldehyde oxidation and their role in the reaction mechanism., **Langmuir.** 22 (2006) 7912–6.
-

-
- [133] G. STALNIONIS, L. TAMAŠAUSKAITĖ-TAMAŠIŪNAITĖ, V. PAUTIENIENĖ, Z. JUSYS, Modification of a Pt surface by spontaneous Sn deposition for electrocatalytic applications. 2. Oxidation of CO, formaldehyde, formic acid, and methanol, **J. Solid State Electrochem.** 8 (2004) 900–907.
- [134] H. WANG, Z. JUSYS, R.J. BEHM, Ethanol and Acetaldehyde Adsorption on a Carbon-Supported Pt Catalyst: A Comparative DEMS Study, **Fuel Cells.** 4 (2004) 113–125.
- [135] M. HEINEN, Z. JUSYS, R.J. BEHM, Ethanol, Acetaldehyde and Acetic Acid Adsorption/Electrooxidation on a Pt Thin Film Electrode under Continuous Electrolyte Flow: An in Situ ATR-FTIRS Flow Cell Study, **J. Phys. Chem. C.** 114 (2010) 9850–9864.
- [136] G. A. CAMARA, T. IWASITA, Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration, **J. Electroanal. Chem.** 578 (2005) 315–321.
- [137] V. DEL COLLE, J. SOUZA-GARCIA, G. TREMILIOSI-FILHO, E. HERRERO, J.M. FELIU, Electrochemical and spectroscopic studies of ethanol oxidation on Pt stepped surfaces modified by tin adatoms., **Phys. Chem. Chem. Phys.** 13 (2011) 12163–72.
- [138] M. A. BARTEAU, Site requirements of reactions on oxide surfaces, **J. Vac. Sci. Technol. A** 11 (1993) 2162.
- [139] S.-C. CHANG, Y. HO, M.J. WEAVER, Applications of real-time infrared spectroscopy to electrocatalysis at bimetallic surfaces, **Surf. Sci.** 265 (1992) 81.
- [140] O. WOLTER, J. HEITBAUM, The Adsorption of CO on a Porous Pt-Electrode in Sulfuric Acid Studied by DEMS, **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.** 88 (1984) 6–10.
-

ANEXO

Determinação da área ativa real de platina por stripping de CO em eletrodos de platina modificados

Geralmente, a determinação dos sítios ativos na superfície de eletrodos de platina é realizada por *stripping* de CO. O protocolo experimental consiste na saturação de uma monocamada de CO adsorvido na superfície do eletrodo por meio de uma solução saturada com CO, após a saturação da superfície, um gás inerte é usado para eliminar o excedente de CO solubilizado no eletrólito. A monocamada de CO é construída em regime potencioestático, a 0,10 V, valor de partida da varredura de potencial para valores de vértice superior de 1,0 V, potencial suficientemente alto para eletro-oxidação de toda a monocamada de CO. O perfil da varredura reversa e de todos os ciclos seguintes apresentam as características voltamétricas da platina no eletrólito. Isto significa que os processos de adsorção e dessorção de CO a baixos e altos valores de potenciais, respectivamente, não alteram a superfície do eletrodo. Isto se deve ao fato de que a adsorção e dessorção das espécies oxigenadas na platina é reversível, no intervalo de potencial de realização do *stripping*.

O *stripping* de CO, como método de determinação de sítios ativos e avaliação catalítica, é amplamente utilizado em eletrodos de platina modificados com metais menos nobres como Sn, Ru e Bi na forma de ligas, intermetálicos, eletrodepósitos e submonocamadas. A presença do segundo metal na superfície muda a interação do hidrogênio com os átomos de platina, entre 0,05 V a 0,40 V, o que impede o cálculo do recobrimento real do metal adsorbato pela diferença de cargas de dessorção de hidrogênio antes e depois da deposição metálica. Na região da dupla camada, entre 0,40 e 0,80 V, a maior interação com as moléculas de água e ânions do eletrólito aumenta a carga relativa à dupla camada, que, somada à carga de oxidação dos metais adsorbatos, podem superestimar o cálculo da carga de

oxidação do CO durante o *stripping*. No caso especial de submonocamadas de Sn na superfície de platina, um problema adicional é a dissolução de estanho na forma de $\text{Sn}^{4+}_{\text{aq}}$, que tem início a partir de 0,65 V, com uma corrente máxima em 0,77 V.

Desta forma, foi desenvolvido um método para a determinação de recobrimento real de estanho em eletrodos porosos de platina policristalina *sputtering*, com o auxílio da técnica de DEMS (*Differential Electrochemical Mass Spectroscopy*) em célula de eletrólito estagnante, como descrito na parte experimental. A Figura 51a apresenta o perfil do *stripping* de CO em um eletrodo poroso de platina policristalina *sputtering*, com a subtração das correntes da dupla camada. Somente a varredura positiva do primeiro (linha tracejada) e o segundo (linha inteira) ciclos são apresentadas.

A subtração do entre o primeiro e segundo ciclo foi realizada para avaliar somente a carga de oxidação de CO excluindo a formação de óxido na platina (linha vermelha). A oxidação de CO ocorre entre 0,40 V e 0,82 V, e entre 0,09 V e 0,40 V foi observada uma pequena contribuição da dessorção de hidrogênio, mesmo após um borbulhar gás CO de maneira intensa entre 10-20 minutos. Este problema foi inicialmente discutido por Heitbaum *et al.* como uma limitação de eletrodos porosos usados na configuração experimental do DEMS *on line* [140]. No entanto, para o cálculo da constante de calibração do equipamento neste trabalho, somente o intervalo de potencial entre 0,40-1,0 V foi considerado na integração para o cálculo carga de oxidação do CO no voltamograma. A carga iônica foi obtida pela integração da espectro de massa apresentado no interior da Figura 51a. Considerando que a reação de oxidação do CO envolvem 2 elétrons, a constante de calibração é calculada pela seguinte equação:

$$K^* = n \frac{Q_f^{Pt}}{Q_i^{Pt}} \quad (22).$$

O mesmo protocolo foi aplicado ao eletrodo modificado com estanho e a diferença entre o primeiro e o segundo ciclo utilizada para contabilizar a carga de oxidação de CO entre 0,30 V e 1,0 V e a carga iônica do espectro de massa, Figura 51b.

Figura 51 - Primeiro e segundo ciclos do *stripping* de CO executado em eletrodo de platina (a) e eletrodo modificado com estanho (b). A área hachurada corresponde a integral da subtração entre o primeiro e segundo ciclo em cada caso. Somente a área delimitada pela linha vermelha foi contabilizada para a integração das correntes de oxidação de CO. A área delimitada pela linha preta corresponde a área não acessível ao CO [140]. No interior da figura a corrente iônica do fragmento com $m/z = 44$.

A oxidação irreversível de alguns sítios de estanho durante a primeira varredura superestima o cálculo da carga faradáica de oxidação de CO. Por outro lado, a carga iônica obtida no DEMS é intrinsicamente relacionada com a oxidação do CO nos sítios de platina. A

razão entre as cargas iônicas do *stripping* antes e depois da modificação com estanho fornece o recobrimento real de estanho, θ'_{Sn} , na superfície do eletrodo de platina, equação 23:

$$\theta'_{\text{Sn}} = 1 - \frac{Q_i^{\text{Sn}}}{Q_i^{\text{Pt}}} \quad (23).$$

O valor de θ'_{Sn} corresponde ao valor real de recobrimento de estanho adsorvido em platina. Este valor difere do calculado pela razão entre as cargas faradáicas de stripping de CO. Considerando o valor de θ'_{Sn} , é possível calcular o valor da carga faradáica real de oxidação de CO, $Q'_{\text{f,CO}}^{\text{Sn}}$, e de oxidação de Sn, $Q'_{\text{f,Sn}}^{\text{Sn}}$, na superfície de Pt modificada, pela razão entre as cargas faradáicas do stripping antes e depois da modificação com estanho, e assumindo que estas devem ser iguais ao recobrimento real de estanho, θ'_{Sn} ,

$$\theta'_{\text{Sn}} = \frac{Q_{\text{f,CO}}^{\text{Pt}} - Q'_{\text{f,CO}}^{\text{Sn}}}{Q_{\text{f,CO}}^{\text{Pt}}} = \frac{Q_{\text{f,CO}}^{\text{Pt}} - (Q_{\text{f,CO}}^{\text{Sn}} - Q'_{\text{f,Sn}}^{\text{Sn}})}{Q_{\text{f,CO}}^{\text{Pt}}} \quad (24),$$

onde $Q_{\text{f,CO}}^{\text{Pt}}$ e $Q_{\text{f,CO}}^{\text{Sn}}$ são as cargas faradáica de *stripping* de CO em Pt e PtSn_{ad}, respectivamente, obtidas pela integração das correntes no voltamograma e $Q'_{\text{f,Sn}}^{\text{Sn}}$ é a carga faradáica de oxidação de estanho convoluída com a carga de oxidação de CO no eletrodo de PtSn_{ad}, que pode ser calculada pela equação 25. Segundo a equação anterior, a carga faradáica real de oxidação de CO no eletrodo de PtSn_{ad} é dada por:

$$Q'_{\text{f,CO}}^{\text{Sn}} = Q_{\text{f,CO}}^{\text{Sn}} - Q'_{\text{f,Sn}}^{\text{Sn}} \quad (25).$$

Todos os valores de cargas faradáicas e iônicas estão relacionadas na Tabela 4, neste caso a $Q'_{\text{f,CO}}^{\text{Sn}}$ é cerca de 35% da carga faradáica total. O valor da constante de calibração calculados com o stripping antes da modificação, com eletrodo de platina não modificada, é praticamente o mesmo quando calculada com a carga faradáica real de oxidação de CO em eletrodos de PtSn_{ad}, $5,8 \times 10^{-7}$.

Tabela 4 - Cargas faradáica e iônica calculadas durante o stripping de CO, em eletrodos de platina e PtSn_{ad}.

	$Q_{f,CO}^M$ (μC)	Q_i^M (nC)	$Q_{f,CO}^{Sn}$ (μC)	K^* ($\times 10^{-7}$)
Pt	32,68	0,404	-	4,94
Pt ^{a,b}	30,49	0,449	-	5,89
PtSn _{ad} ^b	19,23	0,098	6,71	5,84

^a stripping de CO em platina não modificada, antes da deposição da submonocamada de Sn.

^b Experimentos consecutivos sobre o mesmo eletrodo poroso de Pt.

Curriculum Vitae

Pessoal

Nome Nickson Perini
Nascimento 12 de janeiro de 1982 - Colatina-ES, Brasil
Filiação Neivaldo Perini e Marli Nazário Perini

Formação Acadêmica

2004-2005 Bacharel em Química
Universidade de Viçosa – MG
2005-2008 Bacharel/Licenciado em Química
Universidade Federal do Espírito Santo – ES
Título: Produção Eletroquímica de Peróxido de Hidrogênio aplicado a Degradação de Efluentes Industriais.
Orientadora: Prof^a. Dra. Maria de Fátima Fontes Lelis
2008-2011 Mestre em Ciências (ênfase em Físico-Química)
Universidade Federal do Espírito Santo – ES
Título: Análise de Petróleo por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e da Corrosão do Aço AISI 1005 em soluções contendo Íons Sulfeto
Orientador: Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas
Bolsa: Coordenação de Amparo de Pessoal de Nível Superior
2011-atual Doutor em Química (ênfase em Físico-Química)
Universidade de São Paulo – SP
Título: Eletrocatalise em Regime Oscilatório: Eletro-oxidação de Moléculas Orgânicas Pequenas em Superfície Modificada de Platina
Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela
Bolsa: Coordenação de Amparo de Pessoal de Nível Superior

Lista de Publicações (*relacionados com esta Tese)

- 1) *Perini, Nickson ; Batista, Bruno C. ; Angelo, Antonio C. D. ; Epstein, Irving R. ; Varela, Hamilton . Long-Lasting Oscillations In The Electro-Oxidation of Formic Acid on PtSn Intermetallic Surfaces. ChemPhysChem, Vol. 15, P. 1753-1760, 2014.
- 2) *Perini, N. ; Sitta, E. ; Angelo, A. C. D. ; Varela, H. . Electrocatalytic Activity Under Oscillatory Regime: The Electro-Oxidation of Formic Acid on Ordered Pt₃Sn Intermetallic Phase. Catalysis Communications, Vol. 30, P. 23-26, 2013.
- 3) Perini, N. ; Corradini, P.G. ; Nascimento, V.P. ; Passamani, E.C. ; Freitas, M.B.J.G. Characterization Of Aisi 1005 Corrosion Films Grown Under Cyclic Voltammetry of Low Sulfide Ion Concentrations. Corrosion Science, Vol. 74, P. 214-222, 2013.

4) Perini, N. ; Prado, A. ; Sad, C.M.S. ; Castro, E. V. R. ; Freitas, M.B.J.G.. Electrochemical Impedance Spectroscopy for *In Situ* Petroleum Analysis and Water-in-Oil Emulsion Characterization. Fuel, Vol. 91, P. 224-228, 2012.

Apresentações de Trabalhos em Conferências Científicas

Possui 7 participações em congressos com 30 trabalhos publicados em anais de congressos, sendo 6 trabalhos completos, 5 resumos expandidos e 19 resumos.

Apresentações Oral em Conferências Científicas

- 1) Perini, N. ; A. C. D. Angelo; Varela, H. . Oscillatory Electro-Oxidation of Formic Acid on Intermetallic Pt₃Sn Surfaces. Sibae 2012.
- 2) Perini, N.; Sad C. M.; Castro E.V.R.; Freitas M. B. J. G., Análise Do Aço 1005 Em Amostras de Petróleo por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Sibee 2011.
- 3) Perini, N.; Corradini P. G.; Nascimento, V. P.; Passamani, E.C.; Freitas M. B. J. G. Análise Eletroquímica e Estrutural de Aço AISI 1005 em Soluções Diluídas de Íons Sulfeto. Sibee 2011.