UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Físico-Química

ELETRO-OXIDAÇÃO DE METANOL E GLICOSE SOBRE
SUPERFÍCIES NANOESTRUTURADAS DE PLATINA
OBTIDAS POR CORROSÃO CATÓDICA

Candidata: Paula Barione Perroni
Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

São Carlos, 2019

Paula Barione Perroni

ELETRO-OXIDAÇÃO DE METANOL E GLICOSE SOBRE SUPERFÍCIES
NANOESTRUTURADAS DE PLATINA, OBTIDA POR CORROSÃO CATÓDICA

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade
de São Paulo como parte dos requisitos
para obtenção do título de mestre em
ciências.

Área de concentração: Físico-Química
Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

Exemplar revisado

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

São Carlos, 2019

“Dedico este trabalho aos meus pais, Walter e Silvia, e também aos meus irmãos, Walter e Gabriel, por todo apoio, amor e confiança durante toda essa caminhada.”

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer a toda a minha família por me apoiarem desde minha decisão em me graduar em química pela Universidade de São Paulo, tanto no setor financeiro quanto no emocional. Aos meus pais por sempre me incentivarem e pelos conselhos, aos meus irmãos por todo amor e companheirismo e aos meus avós, que me apoiaram desde o primeiro instante. Especialmente ao meu avô, Antônio, por nunca barrar os meus sonhos e ser um degrau especial na minha caminhada.

Gostaria de agradecer ao professor Hamilton Varela pela orientação, apoio e confiança depositada em mim desde a iniciação científica, sendo essencial na minha caminhada acadêmica.

Agradeço a todas as pessoas que acompanharam essa jornada, desde a época da iniciação científica, sendo elas: Alana e Eduardo, que me co-orientaram durante a graduação, Osmando, Marcelo, Fabian, Rafael, Alfredo, Thiago, Gabriel, Khalid, e um agradecimento especial à Jéssica, que está sempre disposta a me ajudar. Agradeço também, a todos os alunos do Grupo de Eletroquímica que tive o prazer de conviver, entre eles: Rapher, Aline, Guilherme, Seiti, James, Anelisse, Enrique e Carlos. Não posso deixar de agradecer os técnicos e a todos os professores do grupo e ao professor Vinicius Del Colle pelas colaborações.

Agradeço também à Universidade de São Paulo, ao Programa de Pós-Graduação do IQSC/USP e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq Processo no 134389/2017-4).

Epígrafe

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

Theodore Roosevelt

Resumo

Uma das formas de se orientar preferencialmente superfícies de platina é por meio da corrosão catódica, favorecendo, via de regra, a formação de sítios (100). No presente trabalho modificamos a superfície de uma platina policristalina via corrosão catódica em ambiente alcalino e a caracterizamos por meio de voltametria cíclica. Adicionalmente, sabendo que o bismuto e o germânio se adsorvem preferencialmente em sítios (111) e (100), respectivamente, estimamos a contribuição de diferentes domínios na Pt antes e após a corrosão: antes temos $20\pm 1\%$ de Pt(100), $71\pm 3\%$ de Pt(110) e $9\pm 2\%$ de Pt(111), e após $43\pm 8\%$ de Pt(100), $36\pm 9\%$ de Pt(110) e $21\pm 1\%$ de Pt(111). A atividade da platina foi testada frente a eletro-oxidação de metanol e glicose. Os resultados obtidos com metanol mostram que após a corrosão, a atividade do eletrodo diminui. Isso se deve provavelmente a maior quantidade de sítios (100) sabidamente menos ativo para essa reação. A eletro-oxidação da glicose mostra maior sensibilidade com a superfície, aparecendo novo processo de oxidação após a corrosão. Foi estudada a oxidação da glicose nos três planos basais, mostrando que a superfície (110) apresenta menor atividade catalítica enquanto que a superfície (111), a maior atividade dos três. Ao conduzir a oxidação dessas moléculas em regime oscilatório fica ainda mais evidente a dependência entre estrutura e atividade. Em regime oscilatório e em baixas concentrações de metanol ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4) o tempo da oscilação diminui após a corrosão, apresentando apenas oscilação do tipo *S* (baixa amplitude e alta frequência), enquanto que em altas concentrações ($10,0 \text{ mol L}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4) são observadas apenas oscilações *L* (alta amplitude e baixa frequência), caracterizadas por maior tempo de duração após a corrosão. Já no caso da glicose temos o desenvolvimento de oscilações de período misto em ambos os casos, antes e após a corrosão e também na superfície (100). A superfície (111) não apresentou

oscilações para a reação de oxidação da glicose. Ao derivar o potencial em função do tempo, discutimos sobre a taxa de envenenamento da platina durante a dinâmica oscilatória e obtivemos que a velocidade de envenenamento durante a oxidação da glicose diminui após a corrosão. Demonstramos, então, que a corrosão catódica promove mudanças na superfície da platina, favorecendo domínios superficiais (100). Por meio de duas reações sensíveis a estrutura do eletrodo, eletro-oxidação de metanol e glicose, concluímos que por meio de um pré-tratamento catódico relativamente simples podemos modelar a superfície a fim de aumentar a atividade catalítica da mesma, ou até favorecer uma via reacional em detrimento de outra.

Abstract

Studies shows that one way to preferentially orient platinum surfaces is by cathodic corrosion, favoring, as a rule, the formation of sites (100). In the present work, we modified polycrystalline platinum surface via cathodic corrosion in alkaline medium and characterized by cyclic voltammetry. We also estimate the different domains contribution in Pt before and after corrosion: before we have $20\pm1\%$ of Pt (100), $71\pm3\%$ of Pt (110) and $9\pm2\%$ of Pt (111), and after $43\pm8\%$ of Pt (100), $36\pm9\%$ of Pt (110) and $21\pm1\%$ of Pt (111). The platinum activity was tested for methanol and glucose electro-oxidation. With methanol the electrode activity decreases after corrosion, this is probably due to the greater number of sites (100), known to be less active for this reaction. During glucose electro-oxidation it was possible to verify its sensitivity to the surface, and we observed a new oxidation process after corrosion. Also, we studied glucose electro-oxidation on the three basal planes. Surface (110) is the least active for reaction while surface (111) is the most active of all three. When performing oxidation of these molecules in an oscillatory regime, it becomes more evident the dependence between structure and activity. With methanol at 0.2 mol L^{-1} (in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) the oscillations duration decreases after corrosion, with *S*-type oscillations (low amplitude and high frequency), whereas at high concentrations (0.5 mol L^{-1} in 0.5 mol L^{-1} of H_2SO_4), only *L*-type (high amplitude and low frequency) oscillations are observed and characterized by a longer duration after corrosion. With glucose, we have the mixed period oscillations development in both cases, before and after the corrosion also on (100) surface. No oscillations were found for Pt(111). By deriving the potential as a function of time, we discussed platinum poisoning rate during oscillatory dynamics and found that the poisoning rate during glucose oxidation decreases after corrosion. In summary, our results highlight that cathodic corrosion promotes changes in platinum

surface, favoring superficial domains (100). Through of two sensitive reactions to electrode structure, methanol and glucose electro-oxidation, we conclude that cathodic pretreatment can model the surface in order to increase the catalytic activity of the same, or even favor a path to the detriment of another.

Lista de Figuras

Figura 1: Representação da estrutura cristalina das faces (111), (110) e (100) de um sistema cúbico de face centrada e os modelos de esfera rígida das mesmas faces. No sistema cúbico, os átomos estão representados por pontos escuros.	4
Figura 2: Triângulo estereográfico mostrando 25 diferentes faces monocristalinas. Nos vértices estão representadas as superfícies de baixo índice de Miller, enquanto que as superfícies escalonadas estão localizadas ao longo das bordas do triângulo e no centro estão as superfícies com quinas, ou kinked surface.....	5
Figura 3: Voltametria cíclica da eletro-oxidação de 0,2 mol L ⁻¹ de metanol em 0,5 mol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ , explicitando os três picos característicos da oxidação, em platina policristalina. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	7
Figura 4: Distribuição dos possíveis intermediários e produtos de oxidação da glicose sobre eletrodos de ouro e platina em meio alcalino.....	10
Figura 5: Perfil da voltametria após adsorção irreversível de germânio na platina à condição inicial e pós corrosão. Em destaque, região utilizada para medida da carga de adsorção de Ge(IV). H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e velocidade de varredura 50 mV s ⁻¹	23
Figura 6: Perfil da voltametria após adsorção irreversível de bismuto na platina à condição inicial e pós corrosão. Em destaque, região utilizada para medida da carga de adsorção de Bi(III). H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e velocidade de varredura 50 mV s ⁻¹	25
Figura 7: Região de adsorção e dessorção de hidrogênio durante voltametria cíclica da platina em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ antes e após corrosão. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	27
Figura 8: Voltametria cíclica de um eletrodo de platina antes (a) e após (b) corrosão e as aproximações da adsorção de hidrogênio em superfície livre do orgânico adsorvido	

(inset) durante reação de eletro-oxidação de metanol. Eletrólito: solução aquosa contendo 0,2 mol L⁻¹ de CH₃OH e 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. dE/dt = 50 mV s⁻¹. 28

Figura 9: Primeiro ciclo da voltametria cíclica da eletro-oxidação de 0,2 mol L⁻¹ de CH₃OH + 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ em Pt(100); (b) Pt(110) e (c) Pt(111) e velocidade de varredura 50 mV s⁻¹. 30

Figura 10: Ciclo da ida da voltametria cíclica (em preto) e medida em modo galvanodinâmico (em vermelho) de um eletrodo de platina antes (a) e após (b) corrosão durante reação de eletro-oxidação de metanol. Em destaque as aproximações dos detalhes da região com oscilação de potencial (inset). Eletrólito: solução aquosa contendo 0,2 mol L⁻¹ de CH₃OH e 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. dE/dt = 50 mV s⁻¹ e dI/dt = 15 µA s⁻¹. 31

Figura 11: Oscilações em potencial obtidas à corrente constante de 0,775 mA cm⁻² para condição inicial (em preto) e 0,422 mA cm⁻² após corrosão (em vermelho) durante reação de eletro-oxidação de metanol. Eletrólito: solução aquosa contendo 0,2 mol L⁻¹ de CH₃OH e 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. 32

Figura 12: Ciclo da ida de voltametria cíclica de um eletrodo de platina (em preto) e varredura linear de potencial em função da corrente (em vermelho) antes (a) e após (b) corrosão, durante reação de eletro-oxidação de metanol. Eletrólito: solução aquosa contendo 10,0 mol L⁻¹ de CH₃OH e 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. dE/dt = 50 mV s⁻¹ e dI/dt = 1,5 nA s⁻¹. 34

Figura 13: a) oscilações em potencial obtidas à corrente constante de 0,9 mA cm⁻² para condição inicial (em preto) e 0,94 mA cm⁻² após corrosão (em vermelho), no sistema contendo metanol 10 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹; b) aproximação do início das oscilações antes da corrosão e no inset aproximação da área explicitada; c) aproximação do início das oscilações após a corrosão e no inset aproximação da área explicitada. .. 35

Figura 14: Voltametria cíclica de um eletrodo de platina monocristalina durante eletro-oxidação de glicose, realizada com colaboração do professor Vinicius Del Colle (UFAL), no IQSC/USP. Eletrólito: solução aquosa contendo 0,1 mol L ⁻¹ de glicose e 0,1 mol L ⁻¹ de KOH. dE/dt = 10 mV s ⁻¹	38
Figura 15: a) oscilações em potencial obtidas a 0,232 μA cm ⁻² para Pt(100) no sistema contendo glicose 0,1 mol L ⁻¹ em solução aquosa com KOH 0,1 mol L ⁻¹ ; b), c), d) e e) mostram os quatro diferentes padrões que surgem ao longo da galvanostática, representados por P1, P2, P3 e P4, respectivamente.	39
Figura 16: Aproximação das regiões da série temporal de potencial mostrado na Figura 15 sendo: i) aproximação do padrão P2; ii) aproximação do padrão P3; iii) aproximação do padrão P4.	39
Figura 17: Galvanostática da Pt(110) à corrente constante de 88 μA cm ⁻² para Pt(100) no sistema contendo glicose 0,1 mol L ⁻¹ e KOH 0,1 mol L ⁻¹	41
Figura 18: a) aproximação de um ciclo do padrão P2 (Fig. 15.c) da galvanostática obtida para eletro-oxidação de glicose em Pt(100); b) derivada em função do tempo do ciclo. Eletrólito: solução aquosa de glicose 0,1 mol L ⁻¹ em KOH 0,1 mol L ⁻¹	42
Figura 19: a) primeiro ciclo da galvanostática obtida durante eletro-oxidação de glicose em Pt(110); b) derivada do potencial em função do tempo do primeiro ciclo; c) último ciclo da galvanostática obtida para Pt(110); d) derivada do potencial em função do tempo do último ciclo. Eletrólito: solução aquosa de glicose 0,1 mol L ⁻¹ em KOH 0,1 mol L ⁻¹ . Inset. b e d) aproximação da taxa de envenenamento em preto e a região correspondente do ciclo, em vermelho.	43
Figura 20: Voltametria cíclica de 0,1 mol L ⁻¹ de glicose em 0,1 mol L ⁻¹ de KOH antes (em preto) e após (em vermelho) corrosão. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	45

Figura 21: Ciclo da ida de uma voltametria cíclica de um eletrodo de platina (em preto) e varredura linear de potencial em função da corrente (em vermelho) antes (a) e após (b) a corrosão, da reação de eletro-oxidação de glicose em meio alcalino. Eletrólito: solução aquosa contendo 0,2 mol L ⁻¹ de glicose e 0,1 mol L ⁻¹ de KOH. dE/dt = 50 mV s ⁻¹ e dI/dt = 0,15 μA s ⁻¹	46
Figura 22: Aproximações em diferentes regiões da Figura 19.a) sobre Pt policristalina sem corrosão. Eletrólito: KOH 0,1 mol L ⁻¹ e glicose 0,1 mol L ⁻¹ . dI/dt = 0,15μA s ⁻¹	47
Figura 23: Aproximações em diferentes regiões da Figura 19.b)sobre Ptpolicristalina após corrosão. Eletrólito: KOH 0,1 mol L ⁻¹ e glicose 0,1 mol L ⁻¹ . dI/dt = 0,15μA s ⁻¹ ...	47
Figura 24: Diferentes padrões de oscilações em potencial obtidas à corrente constante de 1,61mA cm ⁻² para eletro-oxidação de glicose sobre platina policristalina não modificada. Eletrólito: KOH 0,1 mol L ⁻¹ e glicose 0,1 mol L ⁻¹	48
Figura 25: Aproximações das regiões da série temporal de potencial mostrado na Figura 22 sendo: i) aproximação do padrão P1; ii) aproximação do padrão P2; iii) aproximação do padrão P3 e iv) aproximação do padrão P4.	48
Figura 26: Diferentes padrões de oscilações em potencial obtidas à corrente constante de 1,04 mA cm ⁻² para eletro-oxidação de glicose sobre platina policristalina após corrosão. Eletrólito: KOH 0,1 mol L ⁻¹ e glicose 0,1 mol L ⁻¹	49
Figura 27: Aproximações das regiões da série temporal de potencial mostrado na Figura 24 sendo: i) aproximação do padrão P1; ii) aproximação do padrão P2; iii) aproximação do padrão P3 e iv) aproximação do padrão P4.	49
Figura 28: a) aproximação de um ciclo do padrão P4 (Fig. 24.d)) da galvanostática obtida para eletro-oxidação de glicose sobre platina policristalina sem nenhum tratamento; b) derivada em função do tempo do ciclo. Eletrólito: solução aquosa de glicose 0,1 mol L ⁻¹ em KOH 0,1 mol L ⁻¹	51

Figura 29: a) aproximação de um ciclo do padrão P4 (Fig. 24.d) da galvanostática obtida para eletro-oxidação de glicose sobre platina policristalina pós corrosão; b) derivada em função do tempo do ciclo. Eletrólito: solução aquosa de glicose 0,1 mol L⁻¹ em KOH 0,1 mol L⁻¹ 52

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1. Corrosão	1
1.2. Superfície monocristalina	2
1.3. Eletro-oxidação de moléculas orgânicas.....	5
1.3.1 Metanol: mecanismo de oxidação	5
1.3.2. Glicose: mecanismo de oxidação	9
1.4. Dinâmica não-linear na eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas.....	14
2. Objetivo	16
3. Metodologia.....	16
3.1. Equipamentos	16
3.2. Célula Eletroquímica e Eletrodos	16
3.3. Reagentes	17
3.4. Limpeza	18
3.4.1. Química.....	18
3.4.2. Eletroquímica.....	19
3.5. Procedimento	19
3.5.1. Voltametria Cíclica	19
3.5.2. Varredura galvanodinâmica	19
3.5.3. Experimentos galvanostáticos.....	20

3.5.4. Corrosão	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4.1. Caracterização da estrutura da superfície utilizando Bi e Ge	21
4.2. Identidade voltamétrica do eletrodo de platina	26
4.3. Eletro-oxidação de metanol	27
4.3.1. Perfil voltamétrico do metanol em meio ácido	27
4.4. Eletro-oxidação de glicose.....	36
4.4.1. Eletro-oxidação de glicose em meio alcalino sobre superfície de Pt monocristalina	36
4.4.2. Eletro-oxidação de glicose sobre superfície policristalina e orientada via corrosão catódica	44
5. Conclusões.....	53
Referências Bibliográficas.....	55

1. Introdução

1.1. Corrosão

Corrosão é o resultado destrutivo de uma reação eletroquímica entre metal (ou liga metálica) e o meio que o cerca.¹ Normalmente o processo ocorre em solução aquosa, ocorrendo dissolução do metal em íons na solução.²

O desgaste da superfície pode ocorrer formando poços rasos, corrosão, dissolução de pequenas regiões de microestrutura ou fissura. Os processos que levam a tais fenômenos podem ser devido a reações químicas, que fornecem ou removem componentes do material e até reações de fronteira de fase, que envolvem processos eletroquímicos. O hidrogênio pode ter um efeito físico ou químico na corrosão, podendo penetrar na microestrutura do metal causando degradação das propriedades do material.² A corrosão eletroquímica inclui todos os processos que podem ser influenciados eletricamente e, portanto, são dependentes do potencial. O potencial pode ser alterado por ação química (influência de um sistema redox) ou por fatores elétricos (correntes elétricas), diminuindo ou aumentando a corrosão.

Existem sistemas cuja corrosão é induzida por hidrogênio, portanto favorecida por correntes negativas, sendo a corrosão catódica um típico caso no qual o processo ocorre. Esse fenômeno vem chamando atenção por sintetizar partículas preferencialmente orientadas, além de nanoestruturar a superfície do metal de trabalho em escala nanoscópica, conhecido como eletrodo *bulk*.³⁻⁷ Em ouro, a superfície após a corrosão catódica é preferencialmente orientada Au(111), enquanto que em platina é Pt(100), chegando até a 59% desta orientação em nanopartículas.⁸ Alguns trabalhos remotos já mostravam observações sobre o fenômeno,^{9,10} sendo observado pela primeira vez em 1902 por Haber.⁹ Porém Zelin Li *et al.*¹¹ e Igor Leontyev *et al.*¹² trazem trabalhos mais recentes e fundamentais para a base do entendimento do processo.

A limitação da técnica está no fato do mecanismo ser desconhecido, porém Koper *et al.*¹³ mostraram que o cátion exerce importante função ao explorar a corrosão catódica em LiOH, NaOH e KOH e terem como resultado, maior orientação em NaOH nas nanopartículas formadas. Além da presença do cátion, sua concentração também exerce influência na velocidade da corrosão e tamanho e forma da partícula formada.^{6,8,14–16} São argumentados que as facetas da superfície (100) passam por estabilização seletiva pela adsorção de Na^+ e esse cátion iria mimetizar a influência da estrutura que outros adsorbatos exibem nos métodos tradicionais de síntese de nanopartícula. Em seu trabalho, Koper mostra que a concentração dos cátions apresenta papel no *onset* do potencial da corrosão: a corrosão acontece a potenciais menos negativos conforme a concentração do cátion aumenta. A natureza do cátion também influencia no *onset* da corrosão, sendo o potencial em que ocorre a corrosão menos negativo em K^+ , tornando-se mais catódico para o Na^+ , seguido por Li^+ . O hidrogênio adsorvido mostra ter mesma importância no processo, já que ele adsorve na maior parte da superfície do metal à potenciais nos quais ocorre a corrosão. Nenhum mecanismo é conhecido para explicar o processo, porém a hipótese é de que a corrosão deve acontecer via intermediário de hidreto metálico ternário.¹³

Embora o mecanismo seja desconhecido, corrosão catódica traz uma forma alternativa para formação de superfície monocristalina, promovendo mudança de superfície policristalina à orientação preferencial (100) na platina. A grande vantagem é a simplicidade da técnica, além do baixo custo e sua reprodutibilidade.¹²

1.2. Superfície monocristalina

A eletroquímica da platina envolve a adsorção de diferentes espécies de acordo com a estrutura da superfície, o eletrólito de suporte, o potencial aplicado, etc. Em particular com

relação à superfície, é necessário conhecer seus aspectos estruturais, uma vez que tal fenômeno é dependente da distribuição de átomos na superfície, que é dependente da orientação cristalográfica do metal.^{17,18} Monocristais tem sido grande alvo de estudos para maior conhecimento sobre aspectos eletroquímicos de superfície e reatividade, além de interesse para desenvolvimento de novos materiais, em particular como catalisadores para aplicações como em células a combustível.

Ao se solidificarem, os átomos de um metal acomodam-se tridimensionalmente, em arranjo ordenado e repetido chamado de estrutura cristalina. Um eletrodo é dito monocristalino quando a superfície cristalográfica do metal é contínua e possui arranjo espacial ordenado. Muitos metais cristalizam na forma cúbica de face centrada, onde a cela unitária possui arranjo definido de átomos no centro da face cúbica.¹⁹ Em um arranjo tridimensional, os átomos de um dado metal estarão compactados. Caso ocorra corte no plano, dependendo da direção, diferentes faces estarão expostas na superfície. Cada face em uma estrutura cristalina pode ser identificada em termos por índices de Miller.^{19,20} Em estrutura cúbica, três eixos são necessários para determinar índice de Miller: x , y e z , como mostra a Figura 1. Na Figura está demonstrado o sistema cúbico de face centrada e o modelo de esferas rígidas para representar a distribuição atômica dos planos de baixo índice de Miller.

Figura 1: Representação da estrutura cristalina das faces (111), (110) e (100) de um sistema cúbico de face centrada e os modelos de esfera rígida das mesmas faces. No sistema cúbico, os átomos estão representados por pontos escuros.

Fonte: dos Santos, V.; Tremiliosi Filho, G.; Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110). Química Nova, v. 24, n. 6, p. 856-863 (2001).

De modo geral, a Figura 1 mostra que a face (111) corta os três eixos de simetria em distância igual e apresenta o maior empacotamento atômico ($N \times 10^{-5} = 1,50 \text{ cm}^{-2}$), segundo o modelo de esferas rígidas. A face (100) corta apenas um eixo de simetria e apresenta empacotamento atômico $N \times 10^{-5} = 1,30 \text{ cm}^{-2}$ enquanto que a face (110) corta dois eixos, além de esta face ser a face menos empacotada, de acordo com o modelo de esferas rígidas ($N \times 10^{-5} = 0,92 \text{ cm}^{-2}$).²¹

As faces escalonadas, ou *stepped surface* são representadas pelo alto índice de Miller, mostrado na Figura 2, que são os planos intermediários às faces de baixo índice de Miller (localizados ao longo dos eixos do triângulo da Figura 2).²²⁻²⁴ Então, por exemplo, entre as faces (100) e (111), na Platina, existem os planos (511), (311) e (211). Eles mostram que a plataforma (100) é cada vez menor conforme o degrau (111) aumenta (quanto mais “próximos” esses planos estão da face (111) na Figura 2).

Figura 2: Triângulo estereográfico mostrando 25 diferentes faces monocristalinas. Nos vértices estão representadas as superfícies de baixo índice de Miller, enquanto que as superfícies escalonadas estão localizadas ao longo das bordas do triângulo e no centro estão as superfícies com quinas, ou *kinked surface*.

Fonte: Arulmozhi, N. Structural Transformation of Monocrystalline Platinum Electrodes upon Electro-oxidation and Electro-dissolution.²⁵

Então, de modo geral, os planos correspondentes ao alto índice de Miller apresentam contribuição de mais de um plano basal – superfícies (100), (110) e (111).

1.3. Eletro-oxidação de moléculas orgânicas

1.3.1. Metanol: mecanismo de oxidação

Das moléculas orgânicas pequenas, metanol é a mais estudada, por apresentar grande potencial em conversão de energia.²⁶ No entanto, sua cinética é desfavorável para célula de combustível de metanol direto, pois sua oxidação total requer liberação de 6 elétrons por

molécula, além da grande taxa de envenenamento da superfície do eletrodo durante o processo.²⁷ O mecanismo de reação para oxidação eletroquímica do metanol ocorre em duas etapas, no qual a decomposição da molécula em CO adsorvido é indicada como a etapa indireta enquanto que a reação via intermediários solúveis está relacionada à via direta da reação.²⁸ As três principais reações são:

Na voltametria cíclica do metanol é possível identificar três picos característicos da oxidação, dois picos da varredura positiva e um da negativa. À baixos potenciais, CO é produzido e adsorvido na superfície (Reação 1).^{29,30} A partir de 0,60 V ocorre a reação da água com a Pt formando Pt-OH_{ad} (Reação 2) aumentando sua cobertura na superfície até 0,75 V.³¹

Conforme o potencial aumenta, metanol é oxidado a intermediários e a oxidação do intermediário CO_{ad} pelo OH adsorvido mostra-se mais rápida que a oxidação do metanol na superfície da Pt.³² A formação de OH adsorvido e a oxidação de CO dão origem ao pico **I**, podendo ser visto na Figura 3 (Reação 3). A cobertura da Pt por OH aumenta conforme a reação acontece, diminuindo a atividade do metal para a oxidação de metanol.^{31,33}

Na região em que aparece o pico **II** na Figura 3 (entre 1,10 e 1,50 V), a maior parte da platina está oxidada em Pt-O. Chung *et al.*³² propõem que a oxidação do orgânico ocorra via Pt-O_{ox} e não em Pt-OH, como já é conhecido e mostram que o pico **III** da oxidação do

metanol não é originário de intermediário residual na superfície, proveniente da varredura direta. Além disso, é discutido que, em 1,10 V o CO_{ad} foi totalmente removido da superfície, portanto a origem do pico **III** não é devido ao CO, mas sim da adsorção de novas espécies de metanol na superfície livre da platina.^{32,34}

Figura 3: Voltametria cíclica da eletro-oxidação de 0,2 mol L⁻¹ de metanol em 0,5 mol L⁻¹ de H_2SO_4 , explicitando os três picos característicos da oxidação, em platina policristalina. Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹.

Fonte: autoria própria

A primeira etapa da reação de oxidação de metanol ocorre pela sua adsorção na superfície da platina e subsequente desidrogenação:^{35,36}

A seguir, ocorre o ataque nucleofílico do HCO adsorvido, produzindo metil formato:³⁷

As subseqüentes etapas levam à formação de formaldeído e ácido fórmico, através da desidrogenação de metanol (reação 7) e reação entre HCO adsorvido e água (reação 8), respectivamente.

Então, os intermediários formados re-adsorvem na superfície:

Monóxido de carbono adsorvido pode ser produzido, também, através de HCO adsorvido na superfície:

Espécies de OH adsorvidas através da água, participam da oxidação de CO adsorvido, na etapa de Langmuir-Hinshelwood (etapa 14).

O formato adsorvido na superfície da Pt participa da rota não paralela para produzir, enfim, CO₂.

1.3.2. Glicose: mecanismo de oxidação

A glicose é importante fonte de energia na maioria das espécies, sendo um produto bastante explorado na indústria. A sua reação de oxidação é estudada na medicina para o monitoramento da glicemia no sangue, através do biossensor eletroquímicos a base de glicose – os glicosímetros.³⁸ Este sistema é composto por uma fita reagente e contém glicose peroxidase ou oxidase, que irá reagir com a glicose do sangue oxidando a ácido glucônico e peróxido de hidrogênio e será interpretada pelo método amperométrico. A eletro-oxidação da glicose em meio alcalino libera 24 elétrons para formar CO₂, de acordo com a reação 17.³⁹ Em meio alcalino, a reação anódica será:

Já a reação catódica:

Sendo a reação global:

Porém a glicose é somente parcialmente oxidada, raramente indo a CO_2 .^{40,41} Sua oxidação envolve uma série de etapas, sendo a primeira a quebra da ligação C-H formando ácido glucônico.⁴² A partir de então, muitos intermediários e produtos são formados e o esquema do mecanismo, em Pt e Au, pode ser visto na Figura 4.

Figura 4: Distribuição dos possíveis intermediários e produtos de oxidação da glicose sobre eletrodos de ouro e platina em meio alcalino.

Fonte: Adaptado de KOKOH, K. B.; LÉGER, J. M.; BEDEN, B.; HUSER, H.; LAMY, C. "Online" chromatographic analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of D-glucose on pure and adatoms modified Pt and Au electrodes – Part II alkaline medium. *Electrochimica Acta*, v. 37, n. 11, p. 1909, 1992.⁴³

O mecanismo proposto por Kokoh e colaboradores⁴⁴ mostra que a primeira etapa acontece pela quimissorção da glicose, em sítios de platina livre (na região de hidrogênio).

Em solução neutra, Bolzan e colaboradores⁴⁵ mostraram que na oxidação da glicose várias outras reações podem ocorrer simultaneamente na região de hidrogênio (como mostrado na Figura 4): oxidação da glicose em gluconato, adsorção de CO₂ e de fragmentos orgânicos restantes da oxidação parcial da glicose. Espectroscopia de massas mostra que intermediários fortemente ligados formados na região de hidrogênio são oxidados na dupla camada. Ersnt *et al.*⁴⁶ mostraram que gluconolactona é o único produto de reação que é formado pelo processo anódico, tanto na região de hidrogênio quanto da dupla camada.

A glicose adsorvida pode ser ainda oxidada a gluconato fracamente adsorvido, cuja configuração depende do potencial. Abaixo de 0,30 V assume a configuração conforme reação 21 e entre 0,30 e 0,60 V, conforme reação 22.

Gluconato adsorve fracamente na superfície, portanto pode facilmente desorver formando gluconato em solução. Acima de 0,6 V, a glicose adsorvida na superfície é oxidada à δ -gluconalactona sem quebra de ligação C-O-C, conforme a reação 23:

Então a δ -gluconalactona é lentamente desorvida da superfície onde, pela hidrólise, é levada a gluconato (reação 25).

Paralelamente a esta etapa, acontece a oxidação de CO adsorvido via Pt(OH) adsorvido, como já mostrado no mecanismo de oxidação do metanol:

Na varredura negativa a produção de lactona ainda é predominante na superfície oxidada. Conforme potencial se torna mais catódico na varredura, é possível reduzir os óxidos produzidos e liberar OH^- reativo na interface. Neste ponto ocorre a quebra de ligação C-O-C e então é formado gluconato fracamente adsorvido no metal que desorve para a solução (reação 28).⁴⁴

1.4. Dinâmica não-linear na eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas

As oscilações podem emergir durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, como o metanol, ácido fórmico, etanol, glicerol, glicose, entre outros.⁴⁷⁻⁵³ Elas podem ser úteis no entendimento dos mecanismos de reação das moléculas pela reprodutibilidade das curvas de potencial/corrente de alguns modelos. Trabalhos trazem propostas de mecanismos através das oscilações, e podem ser encontrados na literatura.^{35,54}

A competição entre os intermediários da oxidação e espécies que envenenam a superfície do eletrodo são grandes precursores das oscilações eletroquímicas, tendo, portanto, grande dependência com o potencial do eletrodo. Quando o potencial aumenta, a corrente faradaica diminui, formando uma região de resistência diferencial negativa (NDR – do inglês *negative differential resistance*).⁵⁵ Pode-se dizer que as oscilações são dependentes de reações de superfície, e ocorrem devido à sobreposição entre as isotermas de potencial dos adsorbatos. As espécies envolvidas bloqueiam a superfície afetando a corrente faradaica, que resulta da transferência de elétrons nas reações entre eletrodo/solução, causando o surgimento desta cinética oscilatória.⁵⁶

De modo geral, em situações em que há controle da corrente total (galvanostática), em baixo potencial ocorre adsorção de monóxido de carbono na superfície conforme a reação de oxidação prossegue, aumentando o potencial. Em potenciais maiores, as espécies oxigenadas (água, hidróxido e óxido) são adsorvidas bloqueando a corrente faradaica. De forma autocatalítica o OH_{ad} irá reagir com o CO fortemente adsorvido na superfície, que é a espécie de envenenamento, disponibilizando sítios ativos na superfície. Esse aumento de superfície ativa livre irá aumentar a corrente do sistema levando à diminuição do potencial. Este ciclo se repete periodicamente dando origem às oscilações.⁵⁷

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho consiste em:

- Estudar a mudança na estrutura superficial da Pt após corrosão catódica por meio da eletrodeposição de Ge e Bi;
- Analisar o efeito das superfícies modificadas nas reações de eletro-oxidação de metanol e glicose em regimes regular e oscilatório;
- Estudar o efeito da concentração de metanol nas reações de eletro-oxidação sobre Pt em meio ácido;
- Estudar a dependência da eletro-oxidação da glicose nos três planos basais, em meio alcalino;

3. Metodologia

3.1. Equipamentos

As medidas eletroquímicas foram realizadas com um equipamento bipotenciostato/galvanostato (Autolab®/PGSTAT 302) acoplado a um computador. A programação foi feita a partir do software NOVA® 1.11. Os dados foram tratados com o software ORIGIN®.

3.2. Célula Eletroquímica e Eletrodos

As células eletroquímicas utilizadas foram convencionais de três eletrodos. Foram utilizadas três células: duas para caracterização e uma para corrosão. Tanto para

caracterização da platina quanto para o estudo com as moléculas orgânicas, as células utilizadas foram feitas de vidro sendo todas constituídas de três eletrodos: eletrodo de trabalho (ET), eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) e contra-eletrodo de platina. A corrosão da platina foi realizada em célula de Teflon® e contra-eletrodo de titânio para garantir que não ocorra re-deposição do contra-eletrodo de platina no eletrodo de trabalho.

Foi tomado cuidado para que as células utilizadas para caracterização ácida e eletro-oxidação dos orgânicos fossem sempre utilizadas para mesmas condições, a fim de se evitar contaminação na célula de caracterização proveniente de algum resíduo orgânico.

O fio de platina utilizado como eletrodo de trabalho apresenta diâmetro de 0,1 mm e adotou-se o cuidado de inserir, em todos os experimentos, 2 cm do mesmo na solução de trabalho. Para que isso fosse possível, o eletrodo e a célula foram feitos sob medida.

3.3. Reagentes

Todas as soluções foram preparadas utilizando água de alta pureza (Milli-Q®, 18,2 MΩ.cm). O eletrólito de suporte foi preparado a partir de solução de H₂SO₄ (Ensure 95-97%) 0,5 mol L⁻¹ e KOH (Sigma-Aldrich®, 99,9%) 0,1 mol L⁻¹. Como solução de trabalho, utilizou-se metanol 0,5 mol L⁻¹ e 10 mol L⁻¹ (Merck, 99,8 %) e D-(+)-glicose (99,5% Sigma-Aldrich) 0,1 mol L⁻¹, sendo preparada a partir da adição direta na célula contendo o eletrólito suporte. A corrosão foi realizada em solução aquosa de NaOH 10 mol L⁻¹. A estimativa dos percentuais relativos a alguns planos de platina foi realizada pela deposição de germânio e bismuto, utilizando GeO₂ (Alfa Aesar®, 99,98%) e Bi₂O₃ (Sigma-Aldrich®, 99,8%), respectivamente.

Antes e durante cada experimento, o sistema foi submetido à pressão positiva de argônio (White Martins®, 99,999%), minorando a presença de oxigênio dissolvido no eletrólito.

3.4. Limpeza

3.4.1. Química

As células eletroquímicas e seus componentes, assim como as demais vidrarias (béquer, proveta, balão volumétrico) foram imersos em solução alcalina de KMnO_4 por, no mínimo, 12 horas. Então toda a vidraria foi lavada com água ultrapura (Milli-Q) até não ser observado mais resíduo do agente oxidante utilizado. Logo após, foi adicionada solução de peróxido de hidrogênio para oxidar o permanganato remanescente. Após remover o peróxido de hidrogênio das vidrarias, as mesmas foram lavadas com água ultrapura ao menos 5 vezes para remover o excesso da solução. Após sua remoção, toda a vidraria foi fervida com água por 3 vezes, 40 minutos cada, obtendo-se vidrarias limpas e livres de interferentes para as medidas eletroquímicas. As células utilizadas para os experimentos com Ge(IV) e Bi(III) foram limpas com solução de sulfonítrica (H_2SO_4 e HNO_3 1:1) e após retirada do ácido, as células foram lavadas e fervidas 3 vezes como o usual.

O fio de platina e o contra-eletrodo foram submetidos à chama de gás butano para reestruturar a superfície voltando à condição inicial até adquirir cor rubra. Já o eletrodo de titânio foi limpo pela imersão em solução de sulfonítrica e, posteriormente, submerso em béquer contendo água em ebulição.

3.4.2. Eletroquímica

O eletrodo de platina foi submetido a voltametrias cíclicas, na célula contendo apenas o eletrólito de suporte, a 1,0, 0,50, e 0,05 V s⁻¹ entre 0,05 e 1,40 V vs. ERH até alcançar perfil estável (aproximadamente 100 ciclos). A limpeza eletroquímica não foi realizada na platina após a corrosão a fim de se preservar a superfície formada.

3.5. Procedimento

3.5.1. Voltametria Cíclica

A caracterização da superfície da platina foi realizada na célula contendo apenas o eletrólito de suporte. As medidas foram realizadas no intervalo de potencial de 0,05 e 0,60 V por 4 ciclos. Então o eletrodo de trabalho foi transferido para a célula contendo o orgânico onde foi submetido a novas voltametrias. O intervalo de potencial quando o orgânico era metanol à baixa concentração foi de 0,05 até 0,09 V, à alta concentração a janela foi de 0,05 a 1,0 V. No caso da glicose, a janela de potencial trabalhada foi de 0,05 a 1,0 V. É importante ressaltar que todos os resultados mostrados referem-se ao primeiro ciclo obtido. As correntes foram normalizadas pela região de hidrogênio da platina, utilizando a carga referente a platina policristalina – 210 $\mu\text{C cm}^{-2}$.

3.5.2. Varredura galvanodinâmica

A varredura galvanodinâmica é utilizada geralmente para mapear e acessar regiões em que oscilações de potencial ocorrem. Para isso, determina-se região de corrente (corrente em que se observa início da oxidação do orgânico até seu pico de oxidação), verificada pela

voltametria cíclica, e então varia-se lentamente esta corrente obtendo o potencial correspondente.

Para baixas concentrações de metanol e glicose, a velocidade de varredura foi de $0,15 \mu\text{A s}^{-1}$, enquanto para metanol à alta concentração foi de $0,15 \text{ nA s}^{-1}$. Essas velocidades foram otimizadas experimentalmente. Em todas as condições foram realizados procedimentos a partir da menor velocidade de varredura, aumentando a velocidade em 10 vezes até obter a região de oscilação.

3.5.3. Experimentos galvanostáticos

Aplica-se corrente fixa entre o eletrodo de trabalho e contra-eletrodo e observa a evolução temporal de potencial do eletrodo. A partir das varreduras galvanodinâmicas determina-se a corrente a ser aplicada. Para que os dados sejam comparáveis, foi utilizada a média das correntes obtidas a partir da varredura galvanodinâmica.

3.5.4. Corrosão

A corrosão foi realizada a partir de medidas de cronoamperometria aplicando potencial de $-1,0 \text{ V vs. ERH}$ por 60 segundos. O eletrodo foi inserido e retirado da célula polarizado em $-1,0 \text{ V}$ para evitar que processos indesejáveis ocorressem na superfície. Antes de cada medida galvanodinâmica ou galvanostática, a superfície foi preparada novamente.

Em recente trabalho, Koper¹³ diz que por alguma razão desconhecida, o titânio como contra-eletrodo desloca o potencial da corrosão para potenciais mais anódicos. Este problema foi resolvido através de uma pré-eletrólise no metal, polarizando em -1 V vs. ERH por 10 minutos e utilizando Pt como contra-eletrodo.¹³

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da estrutura da superfície utilizando Bi e Ge

A adsorção irreversível de bismuto e germânio na superfície da platina tem sido relatada como poderosa ferramenta de caracterização dos planos basais de Pt.⁵⁸⁻⁶² A adsorção de germânio é estudada para caracterização de sítios de terraço (100), apresentando pico de oxidação característico em 0,55 V desta superfície,⁵⁸ sendo mais evidente em regiões de terraços mais estreitos.⁶² Conforme a densidade de degraus aumenta, o processo de oxidação desloca a potenciais menores, o que tem relação com o efeito de simetria da cinética de oxidação do germânio adsorvido.⁶² O germânio bloqueia a região de adsorção de hidrogênio e ânions a baixos potenciais, e é observado o aumento da região da dupla camada.

Os átomos de germânio bloqueiam quatro sítios da Pt e transferem 2 elétrons, conforme a reação a seguir.⁶⁰

Portanto, quando a superfície está completamente bloqueada por Ge, irá ocorrer a transferência de 0,5 elétron por átomo de platina.

Além dos terraços de Pt(100) o germânio pode adsorver em outros sítios, especialmente os com simetria (110).⁶³ Para os cálculos, a janela de potencial trabalhada deve ser limitada de 0,05 até 0,60 V (ERH), e se assume que os picos de oxidação observados são apenas devido à oxidação de Ge em terraço de Pt(100).⁶¹

A relação entre as cargas do Ge e de Pt(100) é obtida através da curva da carga de adsorção do germânio e a carga teórica dos degraus do plano.⁵⁸ Para tanto, deposita-se Ge na superfície, como descrito na parte experimental, e calcula-se a carga de adsorção pela sua

integral corrigida pela velocidade de varredura. A carga teórica das superfícies de terraços pode ser calculada como segue:

$$q_{(100)}^t = \left(q_{Pt(100)} - \frac{q_{Pt(100)}}{n - \frac{1}{2}} \right) \cos(\alpha) \quad (30)$$

Substituindo a carga de adsorção de hidrogênio na superfície (100), a equação fica:

$$q_{(100)}^t = \left(209 - \frac{209}{n - \frac{1}{2}} \right) \cos(\alpha) \mu C . cm^{-2} \quad (31)$$

tanto para séries Pt(2n-1,1,1) quanto Pt(n,1,0). O termo $q_{Pt(100)}$ refere-se à densidade carga ideal medida no processo de adsorção de hidrogênio em um sítio de Pt(100), e $\cos(\alpha)$ é o ângulo entre a superfície e o plano (100), e n é o número de átomos no terraço da superfície (110).^{58,61}

A relação entre as cargas é linear e a partir do coeficiente angular obtém a relação da densidade de carga do germânio com os terraços (100). Trabalhos mostram que essa relação é $q_{Ge} = 0,56q_{(100)}$ a qual foi utilizada para calcular a carga de Pt(100) da superfície da Pt antes e após a corrosão.^{28,61,63} A Figura 5 mostra o perfil voltamétrico da Pt com germânio adsorvido antes e após o processo de corrosão catódica, e a título de comparação, em vermelho tracejado, o perfil antes da adsorção do metal. Para o cálculo, foi integrada a região de adsorção do germânio (área hachurada na Figura 5). O resultado obtido (correspondente à carga de adsorção) foi dividida por 0,56 (como sugere a relação da carga de adsorção do germânio e de hidrogênio na orientação (100)). Como se sabe, a carga de adsorção de hidrogênio na Pt(100) é igual a 209 $\mu C \text{ cm}^{-2}$, portanto ao relacionar o valor calculado pelo

valor teórico, é obtida a fração de domínios (100) naquela superfície. Os resultados encontram-se na Tabela 1.

Figura 5: Perfil da voltametria após adsorção irreversível de germânio na platina à condição inicial e pós corrosão. Em destaque, região utilizada para medida da carga de adsorção de Ge(IV). H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

Já o bismuto adsorve em superfície de terraços (111), bloqueando-a e suprimindo a região de hidrogênio. O Bi interage com 3 átomos de Pt e transfere 2 elétrons, como sugere a reação a seguir:

Após sua adsorção, é observado pico redox em 0,62 V vs. ERH, sendo associado apenas ao bismuto adsorvido em superfície de terraço (111), pois a contribuição deste adsorvido em degraus é observado em potenciais maiores.⁵⁸ Conforme o terraço se torna mais estreito, o potencial é deslocado a valores maiores e a intensidade do pico em 0,62 V diminui conforme aumenta região de degraus.⁶¹

A fim de se obter a relação da densidade de carga da adsorção do bismuto e da superfície Pt(111), a metodologia segue de maneira similar ao germânio. O bismuto adsorve

preferencialmente em degraus e apenas quando estes estão totalmente cobertos ele adsorve em região de terraço.⁶⁴ Os átomos de Bi são maiores que de Pt, portanto sua adsorção em degrau irá também bloquear algumas regiões de terraço. Levando isso em conta, Clavilier *et al.*⁶⁵ propõem as seguintes equações para o cálculo da densidade de carga para as superfícies escalonadas Pt(n,n,n-2) e Pt(n+1,n-1,n-1), onde n representa o número de átomos no terraço, respectivamente:

$$q_{(111)}^{t-1} = \left(q_{Pt(111)} - \frac{\frac{4}{3}q_{Pt(111)}}{n-\frac{2}{3}} \right) \cos(\alpha) \quad (33)$$

Substituindo o valor da carga para Pt(111):

$$q_{(111)}^{t-1} = \left(241 - \frac{321}{n-\frac{2}{3}} \right) \cos(\alpha) \mu C. cm^{-2} \quad (34)$$

e

$$q_{(111)}^{t-1} = \left(q_{Pt(111)} - \frac{\frac{5}{3}q_{Pt(111)}}{n-\frac{1}{3}} \right) \cos(\alpha) \quad (35)$$

Substituindo o valor da carga para Pt(111):

$$q_{(111)}^{t-1} = \left(241 - \frac{402}{n-\frac{1}{3}} \right) \cos(\alpha) \mu C. cm^{-2} \quad (36)$$

Assim como observado para o germânio, $q_{(111)}^{t-1}$ é a carga medida para o processo em que 1 elétron é transferido na superfície Pt(111) e α o ângulo entre a superfície e o plano (111). Trabalhos mostram que a relação entre o bismuto adsorvido e a carga da superfície

(111) é $q_{Bi} = 0,64q_{(111)}$.^{61,64} Esta relação pode ser utilizada para caracterização de qualquer eletrodo de platina.⁵⁸ O método para calcular a carga de adsorção de Bi na superfície (111) foi o mesmo como descrito para o germânio, e o resultado da adsorção pode ser encontrado na Figura 6.

Figura 6: Perfil da voltametria após adsorção irreversível de bismuto na platina à condição inicial e pós corrosão. Em destaque, região utilizada para medida da carga de adsorção de Bi(III). H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

A partir de tais dados, foi possível estabelecer a porcentagem de cada plano na superfície da platina antes e após corrosão. Os resultados encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Fração de domínios (100), (111) e (110) da superfície da platina policristalina e modificada após corrosão.

	%Pt(100)	%Pt(111)	%Pt(110)
Condição inicial	20±1	9±2	71±3
Pós corrosão	43±8	21±1	36±9

4.2. Identidade voltamétrica do eletrodo de platina

A voltametria cíclica é a técnica mais utilizada para caracterizar superfície do eletrodo de platina e estudar os processos que ocorrem na interface eletrólito/eletrodo.⁶⁶ Nestes experimentos varia-se o potencial do eletrodo de trabalho (medido contra o eletrodo de referência, aqui o ERH), obtendo como resultado a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo.

O perfil voltamétrico da platina em meio ácido é comumente utilizado como *fingerprint* eletroquímico para determinação da orientação dos átomos em superfície.^{67,68} Isso porque sob mesmas condições experimentais, o perfil da voltametria muda caso ocorra mudança na superfície.

Os voltamogramas cíclicos para platina policristalina antes e após corrosão, em solução H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, encontram-se na Figura 7. O voltamograma mostra que a superfície do eletrodo se encontra livre de contaminação quando comparada com resultados da literatura.⁶⁹

Trabalhos prévios mostram que, ao submeter o eletrodo de platina monocristalina à voltametria entre 0,05 e 1,45 V vs. ERH ocorre reestruturação da superfície pela adsorção de espécies oxigenadas.²⁰ Cada orientação apresenta interação distinta com o hidrogênio, o que permite correlacionar as regiões observadas na voltametria com a estrutura atômica. Portanto, limitou-se o estudo à região de adsorção-dessorção de hidrogênio (entre 0,05 e 0,60 V vs. ERH).

Figura 7: Região de adsorção e dessorção de hidrogênio durante voltametria cíclica da platina em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} antes e após corrosão. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .

A Figura 7 mostra diferença na superfície antes e após o processo de corrosão. A Pt(100) apresenta pico característico em 0,27 V, correspondente a adsorção de hidrogênio nas faces escalonadas próximas aos terraços da superfície,²⁰ resultado de forte adsorção de hidrogênio que interage com 4 átomos de platina. Essa orientação também apresenta região definida entre 0,30 e 0,40 V típica de terraços (sendo mais sutil em platina policristalina).⁶⁹

Ao comparar os resultados obtidos, observamos que após o processo de corrosão ocorre diminuição da superfície Pt(110) enquanto é nítido o aumento de sítios Pt(100). Embora a orientação do metal seja preferencialmente Pt(100), ainda identificamos região de Pt(110) (em 0,125 V).^{20,70}

4.3. Eletro-oxidação de metanol

4.3.1. Perfil voltamétrico do metanol em meio ácido

A eletro-oxidação de metanol em superfícies monocristalinas é relativamente bem estudada.⁷¹⁻⁷⁴ Koper e colaboradores estudaram a eletro-oxidação de metanol com espectrometria de massas⁷¹ e mostraram que a atividade em Pt(110) é menor que nos degraus Pt(554) e Pt(553) – superfícies de terraço (111) e degraus (110). Isso significa que o metanol

oxida preferencialmente em degraus vizinhos de um sítio de terraço (111). A decomposição do metanol e produtos intermediários ocorre preferencialmente em degraus,⁷¹⁻⁷³ porém o CO adsorve em terraço (100).⁷⁵ Além disso, os defeitos em superfícies (110) e (111) mostram-se eficazes para a oxidação de metanol.

A voltametria cíclica na presença de metanol a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ antes e após corrosão é apresentada na Figura 8. Em ambas as condições são apresentados apenas o primeiro ciclo. A região explicitada nas Figuras 8a,b (*inset*) mostra a adsorção de hidrogênio em superfície livre de resíduos orgânicos, por isso esse processo é observado apenas no primeiro ciclo.⁷⁶ Iwasita mostrou que durante medida de voltametria cíclica acoplada à técnica de espectrometria de massas, não aparece nenhum sinal de produto volátil na região em que o pico de corrente aparece. Nisso, conclui que tal comportamento é devido à corrente Faradaica durante adsorção de hidrogênio.⁷⁶

Figura 8: Voltametria cíclica de um eletrodo de platina antes (a) e após (b) corrosão e as aproximações da adsorção de hidrogênio em superfície livre do orgânico adsorvido (*inset*) durante reação de eletro-oxidação de metanol. Eletrólito: solução aquosa contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de CH_3OH e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

A primeira diferença entre os dois resultados é a diminuição da corrente de oxidação do metanol após a corrosão catódica. O plano basal que apresenta maior atividade é o de

Pt(100), enquanto que a Pt(111) é a de menor atividade, porém todas as superfícies orientadas têm menor atividade catalítica para a eletro-oxidação de metanol.⁷⁷

O resultado da oxidação do metanol antes da corrosão mostra a presença de dois picos de corrente característicos da adsorção de hidrogênio em baixo potencial. O primeiro próximo a 0,12 e o segundo a 0,27 V, sendo o primeiro maior. Após corrosão no eletrodo, o segundo pico apresenta maior atividade que o primeiro, porém ainda é observada a presença deste.

Batista *et al.*⁷⁸ mostraram que no plano basal (111) a etapa que determina a formação de CO adsorvido é inibida, quando o eletrólito é H₂SO₄ aquoso. Isso acontece porque para que ocorra a adsorção de metanol e subsequente desidrogenação a CO, necessita-se a presença de vários sítios livres de Pt. No entanto, a adsorção de ânions ocorre fortemente em tal plano, resultando em um pequeno número de sítios livres, suprimindo assim a via indireta da reação de oxidação de metanol sobre Pt(111).⁷¹

Em Pt(100) a voltametria da eletro-oxidação de metanol apresenta um pico bem definido e simétrico em 0,36 V *vs.* ERH. Já em Pt(111), não é observada inibição da superfície devido à adsorção de hidrogênio até 0,30 V, além de apresentar baixa atividade para adsorção do orgânico até tal potencial. A adsorção de metanol em Pt(110) ocorre já em 0,05 V (Figura 7).³⁰

A Pt(111) apresenta menor grau de envenenamento comparado às outras superfícies. Assim, é a estrutura com o menor potencial de início da oxidação, sendo a Pt(100) com o maior potencial de início da oxidação do metanol e maior inibição. Tais comportamentos podem ser vistos na Figura 9.⁷⁹

Figura 9: Primeiro ciclo da voltametria cíclica da eletro-oxidação de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{CH}_3\text{OH} + 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HClO_4 em Pt(100); (b) Pt(110) e (c) Pt(111) e velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

Fonte: Vielstich, W. CO, Formic Acid, and Methanol Oxidation in Acid Electrolytes-Mechanisms and Electrocatalysis. In: Encyclopedia of Electrochemistry.⁷⁹

Comparando a Figura 8 com a Figura 9, é plausível dizer que a adsorção de hidrogênio, a baixos potenciais, ocorre preferencialmente no plano (100), após tratamento na superfície. Tal observação está de acordo com os resultados obtidos tanto na voltametria cíclica da Pt, quanto com a caracterização utilizando adsorção irreversível de Bi(III) e Ge(IV), que mostram que as regiões de Pt(110) diminuem enquanto que as de Pt(100) aumentam.

Embora os resultados da voltametria cíclica do metanol e da Pt em ácido sulfúrico mostrem mudança estrutural do eletrodo com a corrosão, Previdello *et al.*⁸⁰ mostraram que

medidas de oscilação de potencial são mais sensíveis para detecção de pequenos defeitos formados em superfície de Pt(100).

A fim de se mapear região de instabilidades, realizou-se medidas em modo galvanodinâmico, onde se obtém o potencial em função da corrente à velocidade baixa ($0,15 \mu\text{A s}^{-1}$). O resultado na presença de metanol encontra-se expresso na Figura 10. Em modo galvanodinâmico, as oscilações surgem de maneira espontânea, em dois tipos diferentes.^{49,50,81,82}

Figura 10: Ciclo da ida da voltametria cíclica (em preto) e medida em modo galvanodinâmico (em vermelho) de um eletrodo de platina antes (a) e após (b) corrosão durante reação de eletro-oxidação de metanol. Em destaque as aproximações dos detalhes da região com oscilação de potencial (*inset*). Eletrólito: solução aquosa contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de CH_3OH e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $dI/dt = 15 \mu\text{A s}^{-1}$.

Após corrosão as oscilações surgem em potenciais maiores, além de menor amplitude. Para que as varreduras galvanostáticas sejam comparáveis, são escolhidas as mesmas regiões de corrente, i.e. a faixa delimitada entre o início e o fim das oscilações.⁴⁷ No presente trabalho foi escolhida a corrente média da região que ocorre a oscilação.

Figura 11: Oscilações em potencial obtidas à corrente constante de $0,775 \text{ mA cm}^{-2}$ para condição inicial (em preto) e $0,422 \text{ mA cm}^{-2}$ após corrosão (em vermelho) durante reação de eletro-oxidação de metanol. Eletrólito: solução aquosa contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de CH_3OH e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

Após o tratamento da superfície pela polarização, as oscilações emergem antes e apresentam menor duração, como pode ser visto na Figura 11. A frequência das ondas praticamente não aumenta ($\sim 0,40 \text{ Hz}$ para ambos os casos) e não ocorre mudança no perfil da onda. Nas duas situações as oscilações apresentam comportamento semelhante: no início o

máximo de potencial é em 0,70 V e aumenta até 0,82 V, onde desaparecem. A grande diferença encontra-se na duração das ondas.

Há na literatura relatos de dois tipos de oscilação para a eletro-oxidação de metanol sob controle galvanostático: oscilação do tipo *S* e *L*.⁸⁰ A primeira (do inglês *small*) refere-se às que apresentam baixa amplitude e alta frequência, enquanto que a segunda (do inglês *large*) às de alta amplitude e baixa frequência e aparecem sempre na sequência do tipo *S* para *L*, com período de indução entre os dois tipos. Previdello *et al.*⁸⁰ observaram que as oscilações do tipo *S* e *L* surgem de acordo com o grau de defeitos na superfície. Ao gerar defeitos na superfície (100) através da formação de óxidos, Previdello *et al.*⁸⁰ mostraram que as oscilações do tipo *L* prevalecem nas superfícies ordenadas, enquanto que as oscilações do tipo *S* são as únicas observadas na superfície mais desorganizada.

Degraus e defeitos favorecem a adsorção de monóxido de carbono e formação de espécies oxigenadas da água (OH_{ad} ou O_{ad}). Como estas reações ocorrem ao redor dos defeitos na superfície, espécies orgânicas adsorvidas estão parcialmente oxidadas estando de acordo com as oscilações de baixa amplitude. Já a oscilação *L* depende das etapas que exigem sítios livres e requerem terraços (100), ao invés de defeitos e são favorecidas por reações que envolvem re-adsorção de espécies parcialmente oxidadas (etapas 9 a 11 do mecanismo).⁸⁰

Ao estudar o efeito do transporte de massa, Previdello⁸⁰ mostrou que as oscilações do tipo *L* em Pt(100) são suprimidas quando a solução é agitada. Com a agitação os intermediários reativos responsáveis pelo comportamento de oscilação do tipo *L*, são carregados para longe do eletrodo. Como desejamos estabelecer relação entre a superfície e padrão de oscilação, é importante levar em conta a participação dos intermediários. De acordo com o discutido, a melhor maneira de favorecer a presença destes intermediários na superfície, seria aumentar a concentração de metanol ou diminuir a área do eletrodo. A partir disso, foi estudado metanol à concentração de 10 mol L^{-1} . Tal concentração do orgânico foi

escolhida de acordo com o trabalho publicado por Mukouyama *et al.*, que ilustra o padrão oscilatório no plano corrente aplicada vs. concentração de metanol, indicando a prevalência de oscilações *S* e *L* a $[H_3COH] = 10 \text{ mol L}^{-1}$.⁸³ Na Figura 12 temos a varredura positiva da voltametria assim como o resultado da varredura galvanodinâmica a $1,5 \text{ nA s}^{-1}$.

Figura 12: Ciclo da ida de voltametria cíclica de um eletrodo de platina (em preto) e varredura linear de potencial em função da corrente (em vermelho) antes (a) e após (b) corrosão, durante reação de eletro-oxidação de metanol. Eletrólito: solução aquosa contendo $10,0 \text{ mol L}^{-1}$ de CH_3OH e $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $dI/dt = 1,5 \text{ nA s}^{-1}$.

Assim como observado na Figura 10, após corrosão as oscilações, em modo galvanodinâmico, têm maior período de indução. Ao comparar as duas situações, em alta concentração a oscilação tem curto tempo de duração enquanto que a baixa concentração as ondas se sustentam por período maior, sem ocorrer mudança de perfil.

Na Figura 12 nota-se a formação de dois tipos de oscilação. No caso **a)**, primeiramente surge oscilação de alta amplitude com curto tempo de duração, onde a oscilação pausa até 80 mA cm^{-2} , voltando a emergir em baixa amplitude. Já no caso **b)**, a primeira região de ondas de alta amplitude não ocorre. As oscilações surgem em aproximadamente 90 mA cm^{-2} , e a corrente escolhida para as medidas em galvanostática foi de 0,9 mA cm^{-2} para condição inicial e 0,94 mA cm^{-2} para pós corrosão. O resultado pode ser visto na Figura 13.

De maneira semelhante para o metanol à baixa concentração, a atividade da platina para a eletro-oxidação do metanol diminui após a corrosão, quando a concentração é 10 mol L^{-1} (Figura 12, em preto). Embora a atividade diminua após a corrosão, os perfis voltamétricos são semelhantes.

Figura 13: **a)** oscilações em potencial obtidas à corrente constante de 0,9 mA cm^{-2} para condição inicial (em preto) e 0,94 mA cm^{-2} após corrosão (em vermelho), no sistema contendo metanol 10 mol L^{-1} e H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} ; **b)** aproximação do início das oscilações antes da corrosão e no *inset* aproximação da área explicitada; **c)** aproximação do início das oscilações após a corrosão e no *inset* aproximação da área explicitada.

Na Figura 13 encontramos medidas em modo galvanostático para a eletro-oxidação do metanol em alta concentração. Em ambas as condições são observadas apenas oscilações do tipo *L*, onde se tem baixa frequência e alta amplitude, além do surgimento de duas regiões de oscilação (regiões I e II). Tal comportamento está de acordo com relatado na literatura para esta concentração de metanol.⁸³ As frequências e amplitudes para as duas regiões em ambas as condições encontram-se na Tabela 2. A Figura 13 mostra que após a corrosão a oscilação do tipo *L* se sustenta por mais tempo na região **I**, enquanto apresenta menos ciclos na região **II**. Este comportamento evidencia mudança na superfície com a técnica de corrosão catódica.

Tabela 2: Valores de amplitudes e frequências médias das regiões **I** e **II** das galvanostáticas para condição inicial e pós corrosão obtidas durante reação de eletro-oxidação de metanol.

	Amplitude/V		Frequência/Hz	
	I	II	I	II
Condição inicial	0,33±0,04	0,54±0,01	0,02±5x10 ⁻³	2,7x10 ⁻³ ±1x10 ⁻³
Pós corrosão	0,33±0,03	0,52±0,02	0,01±2x10 ⁻³	1,9x10 ⁻³ ±4x10 ⁻⁴

Assim como para todas as situações analisadas para o metanol, as oscilações surgem antes. Na Figura 13.a), após a corrosão as ondas duram mais tempo na região **I** e menos na região **II**. Em ambas as situações, ocorre oscilação do tipo mista, logo no início, como mostrado no *inset* das Figuras 13.b) e 12.c).

4.4. Eletro-oxidação de glicose

4.4.1. Eletro-oxidação de glicose em meio alcalino sobre superfície de Pt monocristalina

Assim como para o caso do metanol, a eletro-oxidação da glicose depende da natureza do metal⁸⁴ e da orientação da superfície.⁸⁵⁻⁸⁸ Em linhas gerais, o resultado na Figura 14 está de acordo com a literatura: a superfície (111) mostra-se como a mais ativa e a (110), a menos.⁸⁷ Em todas as três superfícies a oxidação da glicose inicia já na região de hidrogênio. Na superfície (110) a reação começa antes que nas duas outras, tendo o pico máximo de corrente em 0,25 V. A superfície (111) apresenta pico máximo em 0,52 V – já na região da dupla camada, enquanto que a superfície (100) tem pequeno pico entre 0,20 e 0,35 V. Os processos que ocorrem a baixo potencial estão relacionadas à adsorção da glicose⁴⁴ enquanto que na região da dupla camada, ocorre oxidação dos intermediários formados.⁴⁶

Em potenciais mais positivos, a superfície da platina é oxidada formando óxidos. Como discutido anteriormente, a formação de Pt-O causa reestruturação da superfície, portanto as medidas não são feitas a potenciais maiores que 1,0 V. No entanto, já a partir de 0,70 V ocorre a formação de Pt-OH na superfície, que irá dar prosseguimento às reações de oxidação da glicose e intermediários, resultando em picos nas voltametria das três superfícies, que diferem no tamanho e no formato. A superfície (111) apresenta pico mais largo e maior, mostrando que é a superfície menos susceptível ao envenenamento por espécies adsorvidas enquanto que o plano (110) tem menor atividade que nos dois outros planos. Isso deve ocorrer devido à remoção oxidativa de espécies fortemente ligadas neste potencial. A baixa atividade da (110) a potenciais menos positivos sugere que essa superfície foi envenenada por intermediários fortemente ligados, mais que nos outros dois planos. A grande diferença entre os perfis voltamétricos dos três planos ilustra novamente a sensibilidade das reações envolvidas à estrutura da superfície.

Na varredura negativa, a superfície mais ativa é a (100), como indicado na magnitude da corrente. Já a Pt(110) parece relativamente envenenada e apresenta uma baixíssima atividade na varredura de volta.

Figura 14: Voltametria cíclica de um eletrodo de platina monocristalina durante eletro-oxidação de glicose, realizada com colaboração do professor Vinicius Del Colle (UFAL), no IQSC/USP. Eletrólito: solução aquosa contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de glicose e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH. $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 15 mostra resultado obtido a partir de uma medida de galvanostática ($0,232 \mu\text{A cm}^{-2}$) sobre Pt(100) para eletro-oxidação da glicose, e a Figura 17 para Pt(110) à densidade de corrente $88 \mu\text{A cm}^{-2}$. Já para Pt(111), não foram encontradas oscilações.

Figura 15: a) oscilações em potencial obtidas a $0,232\mu\text{A cm}^{-2}$ para Pt(100) no sistema contendo glicose $0,1\text{ mol L}^{-1}$ em solução aquosa com KOH $0,1\text{ mol L}^{-1}$; b), c), d) e e) mostram os quatro diferentes padrões que surgem ao longo da galvanostática, representados por P1, P2, P3 e P4, respectivamente.

Figura 16: Aproximação das regiões da série temporal de potencial mostrado na Figura 15 sendo: i) aproximação do padrão P2; ii) aproximação do padrão P3; iii) aproximação do padrão P4.

A Pt(100) apresenta quatro diferentes padrões de onda ao longo da galvanostática, além de oscilações mistas, que é um tipo complexo de comportamento dinâmico caracterizado por combinação de oscilações de pequena e alta amplitude.⁸⁹⁻⁹¹ O primeiro padrão (P1) é caracterizado por uma onda senoidal de baixa amplitude e alta frequência. Conforme muda o padrão da onda, a amplitude das ondas simples não sofre grandes mudanças, sendo a frequência o parâmetro que apresenta maior diferença nos padrões (Tabela 3). A amplitude das oscilações mistas diminui com o passar do tempo, sendo que no padrão P4 não é possível calcular a amplitude ou frequência destas ondas. Porém aumenta o tempo em que em que o

sistema passa em altos potenciais. No padrão P2'', o período das ondas mistas é de 1,60 segundos, enquanto que em P3'' é de 3,82 e em P4'', de 5,67 segundos em região de alto potencial.

Há aumento no número de ciclos das ondas simples (P2'). No padrão P2 há 2 ondas simples entre os ciclos de onda mista, apresentando 5 ciclos nesta última (P2''). Já no padrão P3 aumenta para 3 ondas simples (P3') e 7 ciclos em onda mista (P3''), porém de menor amplitude. No padrão P4 o número de ondas simples aumenta para 7 (P4') e oscilações mistas (P4'') de amplitude baixa, quase imperceptível (Figura 16.iii)).

Conforme as oscilações chegam próximas ao final, a amplitude destas diminui até praticamente desaparecerem, como mostrados na Figura 16.

Tabela 3: Valores de amplitudes e frequências médias dos quatro padrões das galvanostáticas de Pt(100) em solução de 0,1 molL⁻¹ de glicose em 0,1 molL⁻¹ de KOH.

	Amplitude/V	Frequência/Hz
P1	0,10±0,05	3,51±1,30
P2'	0,20±5,3x10 ⁻³	1,45±0,17
P2''	0,02±1,53x10 ⁻⁴	2,72±0,04
P3'	0,25±0,02	0,80±0,02
P3''	4,15x10 ⁻³ ±2,30x10 ⁻⁴	1,82±0,01
P4'	0,22±0,07	0,87±0,02

Já na superfície (110) não são observadas oscilações mistas, aparecendo apenas um padrão de oscilação de alta amplitude (0,8 V) e baixa frequência (5,8 mHz) e ainda é evidente mudança angular da onda em aproximadamente 0,48 V (Figura 17). O primeiro ciclo possui período de aproximadamente 5 minutos, enquanto que o último, o período é de um minuto e meio e a mudança angular da onda diminui.

Figura 17: Galvanostática da Pt(110) à corrente constante de $88\mu\text{A cm}^{-2}$ para Pt(100) no sistema contendo glicose $0,1\text{ mol L}^{-1}$ e KOH $0,1\text{ mol L}^{-1}$.

Com o objetivo de obter informações da influência do potencial nas oscilações, derivou-se o potencial em relação ao tempo para analisar a taxa de envenenamento durante a série temporal (Figuras 18 e 19). O recobrimento da superfície pelas espécies formadas durante a reação varia com o tempo. Quando há o aumento de espécies adsorvidas na superfície, o sobrepotencial do eletrodo aumenta para que a corrente continue constante. Com isso dE/dt pode ser entendido como a velocidade do envenenamento da superfície por estas espécies.⁹²

Figura 18: a) aproximação de um ciclo do padrão P2 (Fig. 15.c) da galvanostática obtida para eletro-oxidação de glicose em Pt(100); b) derivada em função do tempo do ciclo. Eletrólito: solução aquosa de glicose 0,1 mol L⁻¹ em KOH 0,1 mol L⁻¹.

Pode-se observar grandes mudanças na velocidade de envenenamento na superfície (100) da Figura 18. Até 0,47 V a superfície é lentamente envenenada. A partir deste potencial, a superfície é rapidamente envenenada até 0,62 V, quando passa por duas quedas: mais sutil quando o eletrodo está a 0,65 V e abrupta entre 0,62 e 0,45 V. Esse processo ocorre nas duas ondas simples. Já na oscilação mista acontece a queda da taxa de envenenamento em 0,62 V, porém neste caso, o envenenamento da superfície aumenta até 0,64 V e volta a diminuir a 0,62 V, ocorrendo periodicamente até o momento em que ocorre a autocatálise e a superfície do eletrodo é liberada das espécies que a envenenam, voltando ao potencial de 0,43 V.

Figura 19: a) primeiro ciclo da galvanostática obtida durante eletro-oxidação de glicose em Pt(110); b) derivada do potencial em função do tempo do primeiro ciclo; c) último ciclo da galvanostática obtida para Pt(110); d) derivada do potencial em função do tempo do último ciclo. Eletrólito: solução aquosa de glicose 0,1 mol L⁻¹ em KOH 0,1 mol L⁻¹. *Inset.* b e d) aproximação da taxa de envenenamento em preto e a região correspondente do ciclo, em vermelho.

No caso da Pt(110), na Figura 19, a taxa de envenenamento é menor que no caso anterior, porém é possível observar alguns processos que ocorrem durante a eletro-oxidação da glicose nesta superfície. No *inset* das Figuras 19.b) e 19.d) é mais claro o aumento e diminuição nos valores de dE/dt . No primeiro ciclo (Figura 19.a,b) a velocidade de envenenamento aumenta já em 0,17 V, diminuindo até 0,47 V (região em que há mudança angular da onda). Ocorrem dois aumentos sutis em 0,62 e 0,66 V até ter o máximo de dE/dt em 0,86 e cai abruptamente até 0,07 V. Já o último ciclo, até 0,33 V o aumento é lento, tendo o primeiro máximo de velocidade em 0,42 V, que diminui até 0,50 V. Este primeiro pico de aumento coincide com a mudança angular da onda. Não é observada mudança nos valores de dE/dt até 0,64 V que tem pequena queda, onde volta a aumentar em 0,69 V. A maior

velocidade observada para esta superfície é em 0,86 V, região em que há formação de óxido platina e oxidação de intermediários da glicose adsorvidos.^{40,43,44a} Após, ocorre auto-limpeza da mesma caindo a velocidade rapidamente até 0,09 V. A mudança angular da onda é mais evidente no último ciclo e a taxa de envenenamento é maior, podendo ser relacionado ao aumento de espécies fortemente adsorvidas geradas durante o processo de eletro-oxidação.

4.4.2. Eletro-oxidação de glicose sobre superfície policristalina e orientada via corrosão catódica

Diferente do observado com o metanol, a eletro-oxidação de glicose apresenta diferença no perfil voltamétrico antes e após processo de corrosão já em baixas concentrações, como pode ser visto na Figura 20. O primeiro pico, que é associado com a adsorção seguida por oxidação da glicose em sítios livres de Pt,⁴⁴ ocorre em potenciais mais positivos após corrosão, mostrando que esta se apresenta mais envenenada.

Até 0,60 V, como discutido anteriormente, ocorre a oxidação da glicose a gluconato, que se adsorve na superfície, bloqueando sítios da platina. A voltametria antes da corrosão catódica indica que entre 0,20 e 0,50 V (Pico I.a) ocorre diminuição na corrente, que torna a aumentar até 0,60 V (Pico II.a). Já após a corrosão, surge um novo pico, largo e de baixa corrente, entre 0,40 e 0,50 V (Pico II.b). Sabe-se que, nesta região, gluconato fracamente adsorvido posse desorver, portanto o pico nesta região pode ser associado a tal etapa.⁴⁴

Acima de 0,60 V há a formação de lactonas que via hidrólise, vão à gluconato. As voltametrias mostram que entre 0,60 e 0,80 V a reação é favorável na superfície modificada. Acima deste potencial a superfície após corrosão apresenta maior envenenamento por Pt-O, por apresentar corrente menor que a primeira superfície.

Na varredura negativa observa-se um ombro em torno de 0,80 V (Pico IV.b). Nesta região a glicose é oxidada à gluconato, que se adsorve fracamente à superfície sendo posteriormente liberada para a solução.

Figura 20: Voltametria cíclica de 0,1 mol L⁻¹ de glicose em 0,1 mol L⁻¹ de KOH antes (em preto) e após (em vermelho) corrosão. Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹.

Os picos I e II da Figura 20.b) assemelham-se aos processos ocorrendo a baixo potencial na Pt(100), da Figura 14.b) – entre 0,05 e 0,4 V. Porém na Figura 20.b), o pico está deslocado em relação à Pt(100) e é mais largo. O pico III pode ser relacionado com o pico de densidade de corrente máxima da Pt(100) da Figura 14, porém de menor atividade. Já o pico IV mostra que a superfície está envenenada, sendo mais parecido com o comportamento visto para a Pt(111) da Figura 14. Portanto, ao que parece, há a contribuição da superfície (111) durante o processo oxidativo da glicose, além da superfície (100).

Realizou-se uma varredura lenta (0,15 μ A s⁻¹) de corrente para sondar a eventual existência de oscilações de potencial. A Figura 21 mostra a relação entre as varreduras de corrente e potencial durante a eletro-oxidação de glicose. Nas duas condições, as oscilações tomam grande parte da corrente de oxidação, aparecendo em praticamente toda a região da voltametria, ambas chegando a 0,90 de amplitude. O que difere as duas situações são os perfis.

Como mostrado na Figura 22, antes da corrosão há o surgimento de oscilações mistas durante a varredura galvanodinâmica, comportamento que não é observado após a corrosão. Ademais, antes da corrosão a galvanodinâmica apresenta quatro diferentes perfis, enquanto que após a corrosão são observados apenas dois, como mostrados nas aproximações, nas Figuras 22 e 23.

Antes da corrosão ocorrem intervalos em que emergem ondas de alta frequência e estreitas, seguidas pelo aparecimento de uma onda larga até que as ondas estreitas deixam de surgir, evoluindo apenas para essas ondas largas e mais, digamos, quadradas. Após a corrosão já não é encontrado este perfil na galvanodinâmica.

Figura 21: Ciclo da ida de uma voltametria cíclica de um eletrodo de platina (em preto) e varredura linear de potencial em função da corrente (em vermelho) antes (a) e após (b) a corrosão, da reação de eletro-oxidação de glicose em meio alcalino. Eletrólito: solução aquosa contendo $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de glicose e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $dI/dt = 0,15 \text{ } \mu\text{A s}^{-1}$.

Figura 22: Aproximações em diferentes regiões da Figura 19.a) sobre Pt policristalina sem corrosão. Eletrólito: KOH 0,1 mol L⁻¹ e glicose 0,1 mol L⁻¹. $dl/dt = 0,15\mu A s^{-1}$.

Figura 23: Aproximações em diferentes regiões da Figura 19.b) sobre Ptpolicristalina após corrosão. Eletrólito: KOH 0,1 mol L⁻¹ e glicose 0,1 mol L⁻¹. $dl/dt = 0,15\mu A s^{-1}$.

A partir da varredura de corrente foi possível estabelecer o valor no qual é estudada a emergência de oscilações de potencial. A título de comparação, foi escolhida corrente média das varreduras galvanodinâmicas e os resultados estão mostrados nas Figuras 24, 25, 26 e 27.

A eletro-oxidação da glicose é estável sob regime oscilatório, sendo observadas oscilações de potencial de até 19h e as ondas emergem já no primeiro segundo da medida. De modo a se obter uma faixa considerável, a medida foi realizada por mais de 3h e mostradas apenas as regiões em que o padrão das ondas muda.

Nas Figuras 24 e 25 encontram-se as oscilações para a eletro-oxidação de glicose sobre Pt em meio alcalino e as aproximações das oscilações mistas, respectivamente.

Figura 24: Diferentes padrões de oscilações em potencial obtidas à corrente constante de $1,61 \text{ mA cm}^{-2}$ para eletro-oxidação de glicose sobre platina policristalina não modificada. Eletrólito: KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 25: Aproximações das regiões da série temporal de potencial mostrado na Figura 22 sendo:

i) aproximação do padrão P1; ii) aproximação do padrão P2; iii) aproximação do padrão P3 e iv) aproximação do padrão P4.

As oscilações resultantes da eletro-oxidação da glicose à corrente constante, em platina policristalina, apresenta quatro diferentes padrões de onda, representadas por P1, P2, P3 e P4. No primeiro padrão (Figura 24.a)) temos dois tipos diferentes de onda (P1' e P1''), uma de alto período (33 segundos) e a segunda de menor período (2 segundos). Ambas chegam ao potencial máximo entre 0,90 e 0,92 V e a onda denominada P1' apresenta oscilação do tipo mista (explicitado na Figura 25.i)) enquanto que P1'' é caracterizada por oscilação simples. Já o padrão P2 apresenta duas ondas de oscilação mista: P2' de duração de 23 segundos e P2'' de 5 segundos e potencial máximo próximo a 0,92 V. Os padrões P3 e P4 também apresentam oscilação do tipo mista, porém a série apresenta apenas um tipo de padrão. O que difere estes dois últimos padrões é a amplitude das ondas mistas, sendo no P4 praticamente imperceptível, como pode ser visto na Figura 25.iv).

Oscilações mistas em sistemas eletroquímicos podem ser descritas em termos da dependência com o transporte de espécies ativas para a superfície do eletrodo.⁹³ A glicose apresenta vários intermediários da reação de eletro-oxidação, portanto não é possível dar nome aos principais relacionados na evolução das oscilações. Porém, como mostrado no mecanismo da glicose, os intermediários possivelmente envolvidos são as lactonas, pois são os majoritariamente formados.⁴⁴

Após a corrosão (Figura 26) há novamente a formação de quatro diferentes padrões de oscilação, durante a série temporal de potencial à corrente constante. Porém, diferente do caso anterior, não há evolução de padrão como nas Figuras 24.a) e 24.b), em que há dois tipos diferentes de onda.

Figura 26: Diferentes padrões de oscilações em potencial obtidas à corrente constante de $1,04 \text{ mA cm}^{-2}$ para eletro-oxidação de glicose sobre platina policristalina após corrosão. Eletrólito: KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 27: Aproximações das regiões da série temporal de potencial mostrado na Figura 24 sendo: i) aproximação do padrão P1; ii) aproximação do padrão P2; iii) aproximação do padrão P3 e iv) aproximação do padrão P4.

O padrão P1, como representado na Figura 26.a), apresenta uma onda de período aproximado de 15 segundos e potencial máximo em 1,0 V. Embora pareça ser onda do tipo simples, a aproximação apresentada na Figura 26.i) mostra oscilação do tipo mista, de apenas duas ondas ocorrendo a alto potencial. O padrão P2 apresenta 4 ondas mistas de baixa amplitude e também apresenta máximo de potencial em 1,0 V e período de 17 segundos. O padrão P3 é o que apresenta maior período de duração, de 21 segundos enquanto que P4, 15 segundos.

É perceptível a mudança nas oscilações com a superfície formada pós corrosão. A platina policristalina sem tratamento apresenta maior número de ondas nas oscilações mistas, além de ter mais de um tipo de onda em um mesmo padrão de oscilação. Enquanto que após a corrosão na platina, o número de ondas nas oscilações mistas diminui, mostrando que o eletrodo permanece menos tempo em região de alto potencial, então se espera que a taxa de envenenamento da platina pós corrosão seja menor.

Então foi feita a derivada do potencial em função do tempo para ter resultado da velocidade de envenenamento da superfície, como realizado para platina monocristalina, e os resultados encontram-se nas Figuras 28 e 29. A fim de obter dados comparáveis, as ondas escolhidas foram as que tem maior duração durante a série temporal.

Figura 28: a) aproximação de um ciclo do padrão P4 (Fig. 24.d)) da galvanostática obtida para eletro-oxidação de glicose sobre platina policristalina sem nenhum tratamento; b) derivada em função do tempo do ciclo. Eletrólito: solução aquosa de glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Na platina policristalina antes da corrosão a velocidade de envenenamento aumenta lentamente até 0,32 V, como pode ser visto na Figura 28, onde apresenta primeiro pico, e segundo aumento em 0,73 V, região em que coincide com a mudança angular da onda. Durante praticamente todo o processo em que o eletrodo encontra-se a alto potencial (região de oscilações do tipo mista) a velocidade não apresenta grandes mudanças, até 0,89 V, onde dE/dt aumenta até $7,3 \text{ V s}^{-1}$ e diminui rapidamente quando os óxidos formados na superfície são reduzidos.

Figura 29: a) aproximação de um ciclo do padrão P4 (Fig. 24.d) da galvanostática obtida para eletro-oxidação de glicose sobre platina policristalina pós corrosão; b) derivada em função do tempo do ciclo. Eletrólito: solução aquosa de glicose $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

Já na platina pós corrosão é possível observar pequenas mudanças em dE/dt em 0,22 V, 0,32 V e 0,59 V e rápido aumento entre 0,74 e 0,95 V, região de mudança angular da onda. Após, ocorrem pequenas variações em 0,94 V e em 0,96 V a taxa de envenenamento cai até 0,08 V. Assim como previamente discutido, a taxa de envenenamento da platina pós corrosão é menor.

5. Conclusões

A corrosão catódica vem se mostrando uma metodologia eficaz na modificação de superfície dos eletrodos, além da formação de nanopartículas estruturadas. No presente trabalho foi estudada a corrosão em platina policristalina como descrito por Koper e colaboradores. Além da caracterização através da região de adsorção de hidrogênio sobre platina, a estrutura foi sondada por meio da deposição de bismuto e germânio. Antes da corrosão foi calculado valor de $20 \pm 1\%$ de Pt(100), $71 \pm 3\%$ Pt(110) e $9 \pm 2\%$ Pt(111). Após, o valor obtido foi de $43 \pm 8\%$ Pt(100), $36 \pm 9\%$ Pt(110) e $21 \pm 1\%$ Pt(111).

Foram estudados os processos de oxidação das moléculas de metanol e glicose na superfície antes e após a corrosão. A glicose mostra ser mais sensível a mudança de superfície que o metanol, o que é plausível visto que o mecanismo é mais complexo e apresenta maior número de intermediários possíveis de serem re-adsorvidos e oxidados na superfície. Porém o primeiro ciclo da oxidação do metanol apresenta pico de adsorção do orgânico a baixos potenciais, que apresenta diferença dependendo da superfície. Os resultados mostram que, após a corrosão, a adsorção do metanol em Pt(100) torna-se mais evidente que em Pt(110), comparando com resultados relatados na literatura. Já nas oscilações os resultados obtidos para a eletro-oxidação de metanol à alta concentração (10 mol L^{-1}) são mais eficazes para comparação das superfícies por envolver re-adsorção de intermediários. Após a corrosão a oscilação do tipo *L* se sustenta por mais tempo que nas condições iniciais do metal.

Adicionalmente, ao analisar os resultados em baixa concentração do orgânico, apesar de não ser possível observar oscilações do tipo *L*, as oscilações apresentam menor tempo de duração. A literatura diz que as oscilações do tipo *S* são favorecidas por defeitos na superfície, ou seja, é dependente da adsorção de CO nos degraus e defeitos.⁸⁰ Portanto, ao comparar duas regiões similares de instabilidade, nas duas condições experimentais, é plausível relacionar as

oscilações com a diminuição no número de defeitos, por ter menor tempo de duração das oscilações do tipo *S*.

Poucos trabalhos mostram a oxidação da glicose nos três planos basais em meio alcalino. As voltametrias cíclicas obtidas para os três planos apresentam diferenças significativas, sendo a Pt(110) a que apresenta menor atividade para a molécula, enquanto que a Pt(111) a de maior atividade. Após a corrosão observa-se favorecimento de algumas etapas em detrimento a outras. Embora o perfil voltamétrico não seja idêntico a nenhuma das superfícies dos planos basais, devemos analisar a tendência dos picos. O que se observa é que a reação ocorre preferencialmente no plano (100), fato que é confirmado a partir das medidas em modo galvanostático. Isso por que o plano (111) não apresenta região de oscilação e o (110) não possui oscilações mistas. As oscilações após a corrosão se assemelham bastante às obtidas no plano basal (100), tanto a forma das ondas quando a presença das oscilações mistas.

Como conclusão principal, é seguro dizer que a corrosão catódica muda a estrutura da superfície. Porém é importante ressaltar que não é formado plano perfeito de orientação (100) na superfície da Pt, como um monocristal, apenas forma superfície preferencialmente estruturada. Assim como a voltametria cíclica da platina, as oscilações mostram ser uma sonda para detecção da superfície estudada.

Referências Bibliográficas

1. Jones, D. A. *Principles and Prevention of Corrosion*. (1992).
2. Baeckmann, W. von, Schwenk, W. & Printz, W. *Handbook of cathodic corrosion protection: theory and practice of electrochemical protection processes*. *Choice Reviews Online* (1997). doi:10.5860/choice.35-5674
3. Ghilane, J., Guilloux-Viry, M., Lagrost, C., Hapiot, P. & Simone, J. Cathodic modifications of platinum surfaces in organic solvent: Reversibility and cation type effects. *J. Phys. Chem. B* **109**, 14925–14931 (2005).
4. Yanson, A. I. *et al.* Cathodic corrosion: A quick, clean, and versatile method for the synthesis of metallic nanoparticles. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 6346–6350 (2011).
5. Rodriguez, P., Tichelaar, F. D., Koper, M. T. M. & Yanson, A. I. Cathodic corrosion as a facile and effective method to prepare clean metal alloy nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 17626–17629 (2011).
6. Yanson, A. I., Antonov, P. V., Yanson, Y. I. & Koper, M. T. M. Controlling the size of platinum nanoparticles prepared by cathodic corrosion. *Electrochim. Acta* **110**, 796–800 (2013).
7. Hersbach, T. J. P., Yanson, A. I. & Koper, M. T. M. Anisotropic etching of platinum electrodes at the onset of cathodic corrosion. *Nat. Commun.* **7**, 1–7 (2016).
8. Duca, M., Rodriguez, P., Yanson, A. I. & Koper, M. T. M. Selective electrocatalysis on platinum nanoparticles with preferential (100) orientation prepared by cathodic corrosion. *Top. Catal.* **57**, 255–264 (2014).
9. Haber, F. The Phenomenon of the Formation of Metallic Dust from Cathodes. *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **2**, 189–196 (1902).
10. Kabanov, B. N., Astakhov, I. I. & Kiseleva, I. G. Formation of crystalline intermetallic compounds and solid solutions in electrochemical incorporation of metals into cathodes. *Electrochim. Acta* **24**, 167–171 (1979).
11. Liu, J. *et al.* Facile electrochemical dispersion of bulk Rh into hydrosols. *Int. J. Electrochem. Sci.* **4**, 1302–1308 (2009).
12. Leontyev, I., Kuriganova, A., Kudryavtsev, Y., Dkhil, B. & Smirnova, N. New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells. *Appl. Catal. A Gen.* **431–432**, 120–125 (2012).
13. Hersbach, T. J. *et al.* Alkali metal cation effects in structuring Pt, Rh and Au surfaces through cathodic corrosion. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 39363–39379 (2018).
14. Yanson, A. I., Antonov, P. V., Rodriguez, P. & Koper, M. T. M. Influence of the electrolyte concentration on the size and shape of platinum nanoparticles synthesized by cathodic corrosion. *Electrochim. Acta* **112**, 913–918 (2013).
15. Feng, J. *et al.* Cathodic Corrosion of a Bulk Wire to Nonaggregated Functional Nanocrystals and Nanoalloys. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 9532–9540 (2018).
16. Yanson, A. I. & Yanson, Y. I. Cathodic corrosion. II. Properties of nanoparticles synthesized by cathodic corrosion. *Low Temp. Phys.* **39**, 312–317 (2013).
17. Feliu, Juan M, A Rodes, JM Orts, J. C. The problem of surface order of Pt single crystals in electrochemistry. *Pol. J. Chem.* **68**, 1575 (1994).
18. D'Agostino, A. T. & Ross Jr., P. N. On the importance of surface structure in electrochemistry: the well-defined Au (111) single crystal electrode surface. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **189**, 371–377 (1985).
19. Bockris, J. O., Reddy, A. K. N. & Gamboa-Aldeco, M. Modern Electrochemistry: Fundamentals of Electrodics. in *Fundam. Picosci.* 1201–1203 (2000).

doi:10.1201/b15523

20. Dos Santos, V. P. & Tremiliosi Filho, G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110). *Quim. Nova* **24**, 856–863 (2001).
21. Climent, V.; Feliu, J. "Surface Electrochemistry with Pt singlecrystal electrodes". in *Advances in electrochemical science and engineering: Nanopatterned and Nanoparticle-Modified Electrode*, ALKIRE, R. C.; BARTLETT, P. N.; LIPKOWSKI, J. Wiley 1–57 (2017).
22. Clavilier, J., Armand, D., Sun, S. G. & Petit, M. ELECTROCHEMICAL ADSORPTION BEHAVIOUR OF PLATINUM STEPPED SURFACES IN SULPHURIC ACID SOLUTIONS. *J. Electroanal. Chem.* **205**, 267–277 (1986).
23. Furuya, N. & Shibata, M. Structural changes at various Pt single crystal surfaces with potential cycles in acidic and alkaline solutions. **467**, 85–91 (1999).
24. Silva, F. & Martins, A. Surface reconstruction of gold single crystals: Electrochemical evidence of the effect of adsorbed anions and influence of steps and terraces. *Electrochim. Acta* **44**, 919–929 (1998).
25. Arulmozhi, N., Esau, D., Lamsal, R. P., Beauchemin, D. & Jerkiewicz, G. Structural Transformation of Monocrystalline Platinum Electrodes upon Electro-oxidation and Electro-dissolution. *ACS Catal.* **8**, 6426–6439 (2018).
26. Steele, B. C. H. & Heinzel, A. Materials for fuel-cell technologies. **414**, 345–352 (2001).
27. Braunschweig, B., Hibbitts, D., Neurock, M. & Wieckowski, A. Electrocatalysis: A direct alcohol fuel cell and surface science perspective. *Catal. Today* **202**, 197–209 (2013).
28. Tripković, D. V. *et al.* Tuning of catalytic properties for electrooxidation of small organic molecules on Pt-based thin films via controlled thermal treatment. *J. Catal.* **371**, 96–105 (2019).
29. Marković, N. M. *et al.* Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces. *Electrochim. Acta* **40**, 91–98 (1995).
30. Xia, X. H., Iwasita, T., Ge, F. & Vielstich, W. Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum. *Electrochim. Acta* **41**, 711–718 (1996).
31. Hsing, I.-M., Wang, X. & Leng, Y.-J. Electrochemical Impedance Studies of Methanol Electro-oxidation on Pt/C Thin Film Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **149**, A615–A621 (2002).
32. Chung, D. Y., Lee, K. J. & Sung, Y. E. Methanol electro-oxidation on the Pt surface: Revisiting the cyclic voltammetry interpretation. *J. Phys. Chem. C* **120**, 9028–9035 (2016).
33. Melnick, R. E. & Palmore, G. T. R. Impedance Spectroscopy of the Electro-oxidation of Methanol on Polished Polycrystalline Platinum. *J. Phys. Chem. Bhem. Soc. B* **105**, 9449–9457 (2001).
34. Hofstead-Duffy, A. M., Chen, D. J., Sun, S. G. & Tong, Y. J. Origin of the current peak of negative scan in the cyclic voltammetry of methanol electro-oxidation on Pt-based electrocatalysts: A revisit to the current ratio criterion. *J. Mater. Chem.* **22**, 5205–5208 (2012).
35. Nagao, R., Cantane, D. A., Lima, F. H. B. & Varela, H. The dual pathway in action: decoupling parallel routes for CO₂ production during the oscillatory electro-oxidation of methanol. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 8294–8298 (2012).
36. Delmonde, M. V. F. *et al.* Production of Volatile Species during the Oscillatory Electro-oxidation of Small Organic Molecules. **118**, 17699–17709 (2014).

37. Abd-El-Latif, A. A. & Baltruschat, H. Formation of methylformate during methanol oxidation revisited: The mechanism. *J. Electroanal. Chem.* **662**, 204–212 (2011).
38. Wang, J. Electrochemical glucose biosensors. *Electrochem. Sensors, Biosens. their Biomed. Appl.* **108**, 818–825 (2008).
39. Bonfatti, F. *et al.* Electrochemical Incineration of Glucose as a Model Organic Substrate. I. Role of the Electrode Material. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 2175–2179 (1999).
40. Holade, Y. *et al.* Highly Selective Oxidation of Carbohydrates in an Efficient Electrochemical Energy Converter: Cogenerating Organic Electrosynthesis. *ChemSusChem* **9**, 252–263 (2016).
41. A. Larew, L. & Johnson, D. C. Concentration dependence of the mechanism of glucose oxidation at gold electrodes in alkaline media. *J. Electroanal. Chem.* **262**, 167–182 (1989).
42. Kerzenmacher, S., Ducrée, J., Zengerle, R. & von Stetten, F. Energy harvesting by implantable abiotically catalyzed glucose fuel cells. *J. Power Sources* **182**, 1–17 (2008).
43. Kokoh, K. B., Leger, J. M., Beden, B., Huser, H. & Lamy, C. ‘On line’ chromatographic analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of D-glucose on pure and adatoms modified Pt and Au electrodes - Part II Alkaline medium. *Electrochim. Acta* **37**, 1909–1918 (1992).
44. Beden, B., Largeaud, F., Kokoh, K. B. & Lamy, C. Fourier transform infrared reflectance spectroscopic investigation of the electrocatalytic oxidation of D-glucose: Identification of reactive intermediates and reaction products. *Electrochim. Acta* **41**, 701–709 (1996).
45. Bolzan, A. E., Iwasita, T. & Vielstich, W. On the Electrochemical Oxidation of Glucose Identification of Volatile Products by On-Line Mass Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **134**, 3052–3058 (1987).
46. Ernst, S., Heitbaum, J. & Hamann, C. H. The electrooxidation of glucose in phosphate buffer solutions. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **84**, 50–55 (1980).
47. Nagao, R., Epstein, I. R., Gonzalez, E. R. & Varela, H. Temperature (over)compensation in an oscillatory surface reaction. *J. Phys. Chem. A* **112**, 4617–4624 (2008).
48. Zülke, A. A. & Varela, H. The effect of temperature on the coupled slow and fast dynamics of an electrochemical oscillator. *Sci. Rep.* **15**, 1–9 (2016).
49. Martins, A. L., Batista, B. C., Sitta, E. & Varela, H. Oscillatory instabilities during the electrocatalytic oxidation of methanol on platinum. *J. Braz. Chem. Soc.* **19**, 679–687 (2008).
50. Carbonio, E. A., Nagao, R., Gonzalez, E. R. & Varela, H. Temperature effects on the oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 665–670 (2009).
51. Han, L., Ju, H. & Xu, Y. Ethanol electro-oxidation: Cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic oscillation. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 15156–15163 (2012).
52. Oliveira, C. P., Lussari, N. V., Sitta, E. & Varela, H. Oscillatory electro-oxidation of glycerol on platinum. *Electrochim. Acta* **85**, 674–679 (2012).
53. Ferreira, G. C. A., Napporn, T. W., Kokoh, K. B. & Varela, H. Complex Oscillatory Kinetics in the Electro-Oxidation of Glucose on Gold. *J. Electrochem. Soc.* **164**, H603–H607 (2017).
54. Cabral, M. F., Nagao, R., Sitta, E., Eiswirth, M. & Varela, H. Mechanistic aspects of the linear stabilization of non-stationary electrochemical oscillations. *Phys. Chem.*

- Chem. Phys.* **15**, 1437–1442 (2012).
55. Krischer, K., Mazouz, N. & Grauel, P. Fronts, Waves, and Stationary Patterns in Electrochemical Systems. *Angew. Chemie Int. Ed.* **40**, 850–869 (2001).
 56. Machado, E. G. & Varela, H. *Kinetic Instabilities in Electrocatalysis. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* (Elsevier, 2018). doi:10.1016/b978-0-12-409547-2.13369-4
 57. Krischer, K. & Varela, H. Oscillations and other dynamic instabilities. *Handb. Fuel Cells – Fundam. Technol. Appl.* **2**, 679–701 (2003).
 58. Rodríguez, P. *et al.* Specific surface reactions for identification of platinum surface domains: Surface characterization and electrocatalytic tests. *Electrochim. Acta* **50**, 4308–4317 (2005).
 59. Clavilier, J., Feliu, J. M. & Aldaz, A. An irreversible structure sensitive adsorption step in bismuth underpotential deposition at platinum electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **243**, 419–433 (1988).
 60. Gómez, R., Llorca, M. J., Feliu, J. M. & Aldaz, A. The behaviour of germanium adatoms irreversibly adsorbed on platinum single crystals. *J. Electroanal. Chem.* **340**, 349–355 (1992).
 61. Solla-Gullón, J., Rodríguez, P., Herrero, E., Aldaz, A. & Feliu, J. M. Surface characterization of platinum electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1359–1373 (2008).
 62. Devivaraprasad, R., Kar, T., Chakraborty, A., Singh, R. K. & Neergat, M. Reconstruction and dissolution of shape-controlled Pt nanoparticles in acidic electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 11220–11232 (2016).
 63. Rodríguez, P. *et al.* Electrochemical characterization of irreversibly adsorbed germanium on platinum stepped surfaces vicinal to Pt(1 0 0). *Electrochim. Acta* **50**, 3111–3121 (2005).
 64. Herrero, E., Climent, V. & Feliu, J. M. On the different adsorption behavior of bismuth, sulfur, selenium and tellurium on a Pt(775) stepped surface. *Electrochem. commun.* **2**, 636–640 (2000).
 65. Clavilier, J., Achi, K. E. L. & Rodes, A. In situ probing of step and terraces sites on Pt(S)-[n(111)x(111)] electrodes. *Chem. Phys.* **141**, 1–14 (1990).
 66. Clavilier, J., Actii, K. El, Petit, M., Rodes, A. & Zamakhchari, M. A. Electrochemical monitoring of the thermal reordering of platinum single-crystal surfaces after metallographic polishing from the early stage to the equilibrium surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **295**, 333–356 (1990).
 67. Dall’Antonia, L. H., Tremiliosi-Filho, G. & Jerkiewicz, G. Influence of temperature on the growth of surface oxides on palladium electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **502**, 72–81 (2001).
 68. Jerkiewicz, G. Electrochemical Hydrogen Adsorption and Absorption. Part 1: Underpotential Deposition of Hydrogen. *Electrocatalysis* **1**, 179–199 (2010).
 69. Angerstein-Kozłowska, H., Conway, B. E. & Sharp, W. B. A. The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces. Part I. Resolution of component processes. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **43**, 9–36 (1973).
 70. Solla-Gullón, J. *et al.* Shape-dependent electrocatalysis: methanol and formic acid electrooxidation on preferentially oriented Pt nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3689–3698 (2008).
 71. Housmans, T. H. M., Wonders, A. H. & Koper, M. T. M. Structure sensitivity of methanol electrooxidation pathways on platinum: An on-line electrochemical mass spectrometry study. *J. Phys. Chem. B* **110**, 10021–10031 (2006).
 72. Housmans, T. H. M. & Koper, M. T. M. Methanol Oxidation on Stepped Pt[*n* (111) ×

- (110)] Electrodes: A Chronoamperometric Study. *J. Phys. Chem. B* **107**, 8557–8567 (2003).
73. Lai, S. C. S., Lebedeva, N. P., Housmans, T. H. M. & Koper, M. T. M. Mechanisms of Carbon Monoxide and Methanol Oxidation at Single-crystal Electrodes. *Top. Catal.* 320–333 (2007). doi:10.1007/s11244-007-9010-y
 74. Rudnev, A. V. & Wandlowski, T. An influence of pretreatment conditions on surface structure and reactivity of Pt(100) towards CO oxidation reaction. *Russ. J. Electrochem.* **48**, 259–270 (2012).
 75. Farias, M. J. S., Camara, G. A. & Feliu, J. M. Understanding the CO Preoxidation and the Intrinsic Catalytic Activity of Step Sites in Stepped Pt Surfaces in Acidic Medium. *J. Phys. Chem. C* **119**, 20272–20282 (2015).
 76. Iwasita, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. *Electrochim. Acta* **47**, 3663–3674 (2002).
 77. Clavilier, J., Lamy, C. & Leger, J. M. Electrocatalytic oxidation of methanol on single crystal platinum electrodes. Comparison with polycrystalline platinum. *J. Electroanal. Chem.* **125**, 249–254 (1981).
 78. Batista, E. A., Malpass, G. R. P., Motheo, A. J. & Iwasita, T. New insight into the pathways of methanol oxidation. *Electrochem. commun.* **5**, 843–846 (2003).
 79. Vielstich, W. CO, Formic Acid, and Methanol Oxidation in Acid Electrolytes—Mechanisms and Electrocatalysis. *Encycl. Electrochem.* 466–511 doi:10.1002/9783527610426.bard020502
 80. Previdello, B. A. F., Fernández, P. S., Tremiliosi-Filho, G. & Varela, H. Probing the surface fine structure through electrochemical oscillations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 5674–5682 (2018).
 81. Krausa, M. & Vielstich, W. Potential oscillations during methanol oxidation at Pt-electrodes Part 1: experimental conditions. *J. Electroanal. Chem.* **399**, 7–12 (1995).
 82. Okamoto, H., Tanaka, N. & Naito, M. Chaos in the oxidation of formaldehyde and/or methanol. *J. Phys. Chem. A* **101**, 8480–8488 (1997).
 83. Mukouyama, Y., Furuyama, O., Bundo, Y. & Okamoto, H. Separate Current Range for Appearance of Potential Oscillation during Methanol Oxidation on Platinum. *Electrochemistry* **82**, 573–577 (2014).
 84. Vassilyev, Y. B., Khazova, O. A. & Nikolaeva, N. N. Kinetics and mechanism of glucose electrooxidation on different electrode-catalysts. Part I. Adsorption and Oxidation on Platinum. *J. Electroanal. Chem.* **196**, 105–125 (1985).
 85. Hsiao, M. W., Adzic, R. R. & Yeager, E. B. The effects of adsorbed anions on the oxidation of D-glucose on gold single crystal electrodes. *Electrochim. Acta* **37**, 357–363 (1992).
 86. Queirós, A. *et al.* Enantiomeric electro-oxidation of d- and l-glucose on chiral gold single crystal surfaces. *Electrochem. commun.* **5**, 741–746 (2003).
 87. Tripkovic, A., Popovic, K. & Adzic, R. R. Structural effects in electrocatalysis: oxidation of D-glucose on single crystal platinum electrodes in alkaline solution. *J. Electroanal. Chem.* **88**, 181–199 (1991).
 88. Hsiao, M. W., Adžić, R. R. & Yeager, E. B. Electrochemical Oxidation of Glucose on Single Crystal and Polycrystalline Gold Surfaces in Phosphate Buffer. *Electrochem. Sci. Technol.* **143**, 759–767 (1996).
 89. Brøns, M., Kaper, T. J. & Rotstein, H. G. Introduction to focus issue: Mixed mode oscillations: Experiment, computation, and analysis. *Chaos* **18**, 015101-1-015101-4 (2008).
 90. Baba, N. & Krischer, K. Mixed-mode oscillations and cluster patterns in an electrochemical relaxation oscillator under galvanostatic control. *Chaos* **18**, 015103-1-

- 015103–9 (2008).
91. Krupa, M., Popović, N. & Kopell, N. Mixed-Mode Oscillations in Three Time-Scale Systems: A Prototypical Example. *SIAM J. Appl. Dyn. Syst.* **7**, 361–420 (2008).
 92. Delmonde, M. V. F. *et al.* Electrocatalytic efficiency of the oxidation of small organic molecules under oscillatory regime. *J. Phys. Chem. C* **120**, 22365–22374 (2016).
 93. Koper, M. T. M. & Gaspard, P. The modeling of mixed-mode and chaotic oscillations in electrochemical systems. *J. Chem. Phys.* **96**, 7797–7813 (1992).