UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ALFREDO CALDERÓN CÁRDENAS

ANÁLISE MICRO-CINÉTICA EM REAÇÕES ELETROCATALÍTICAS COMPLEXAS



São Carlos - SP 2021

ALFREDO CALDERÓN CÁRDENAS

ANÁLISE MICRO-CINÉTICA EM REAÇÕES ELETROCATALÍTICAS COMPLEXAS

Exemplar revisado

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

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. HAMILTON VARELA

São Carlos - SP 2021 Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Calderón Cárdenas, Alfredo Análise micro-cinética em reações eletrocatalíticas complexas / Alfredo Calderón Cárdenas. — São Carlos, 2021. 122 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2021.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

Eletrocatálise. 2. Micro-cinética. 3. Sistemas complexos. 4. Ácido fórmico.
Simulações numéricas. I. Título.

Sonia Alves - CRB: 4280/8



Folha de avaliação

Alejandra, dedicar-te esta tese é o mínimo para lembrá-la de que você tem sido minha maior motivação neste projeto de vida. Te amo filha!

AGRADECIMENTOS

Aproveitarei as linhas a seguir para agradecer explicitamente algumas das pessoas que contribuíram diretamente para o desenvolvimento do meu projeto de pesquisa, aquelas que acompanharam de perto o meu trabalho e também aquelas que constantemente me estenderam a mão para facilitar o culminar deste processo de formação acadêmico e pessoal.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Professor Hamilton, por quem manifesto imenso respeito e admiração e que me deu a honra de trabalhar sob sua orientação no Grupo de Eletroquímica. Mais do que um orientador, ele é hoje para mim uma referência de qualidade acadêmica e humana.

Quero agradecer à Vivianne não só por ser meu maior apoio emocional, parceira de aventura e companheira de vida, mas também por compartilhar tantas horas de enriquecimento acadêmico por meio de nossas palestras e retroalimentação de ideias sobre nosso trabalho e a vida mesma.

Estendo meus agradecimentos ao meu estimado colega e amigo Enrique pela confiança e entusiasmo depositados nas ideias dos projetos nascentes que ele abraçou e ajudou a moldar com suas incontáveis contribuições.

Cesar, Carolina e Javier devem saber que sou imensamente grato por sua amizade incondicional, que me permitiu receber suas dicas, recomendações, procedimentos e até assistência técnica! Sem vocês, essa iniciativa de doutorado nem teria começado.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa, em particular Alana, Fabian, Osmando, Paula, Marcelo, Thiago, Gabriel, Jéssica e colegas mais novos, muito obrigado por me receberem no grupo e sua disposição em colaborar dentro e fora do laboratório.

Ao pessoal da Universidade de Nariño que apoiou sem impedimentos a aprovação e execução da minha Comissão de Estudos, incluindo os colegas professores do Departamento de Química. Agradecimentos especiais à Professora Ximena pela colaboração em momentos críticos.

Aos meus pais, meu irmão, meus primos-irmãos e, em geral, a toda minha família que buscou constantemente minimizar minhas preocupações com as diversas tarefas e obrigações na Colômbia, muito obrigado!

Minha gratidão também inclui meus amigos de longa data, Gisela, Martín, Maria José e David, que, tendo chegado ao Brasil antes de mim, foram um guia infinito de conselhos e recomendações e fizeram da minha estadia em São Carlos um lugar inesquecível para sempre.

Por fim, estendo o meu sincero agradecimento às pessoas que não foram incluídas nesta lista, mas que direta ou indiretamente contribuíram para facilitar a minha estadia neste magnífico país e viveram comigo este sonho que hoje se realiza.

"Das leis mais simples nascem infinitas maravilhas que se repetem indefinidamente"

Benoît Mandelbrot

RESUMO

CALDERÓN-CÁRDENAS, ALFREDO. **Análise micro-cinética em reações eletrocatalíticas complexas.** 2021. Tese de Doutorado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Neste trabalho, é proposto um novo esquema de reação para a eletro-oxidação do ácido fórmico sobre platina policristalina em meio ácido. O modelo inclui descobertas mecanísticas relatadas recentemente e avalia três vias de reação para a produção de CO₂. Dois desses processos consistem na desidrogenação e desidratação do ácido fórmico com espécies de formiato adsorvido como intermediários comuns. A terceira e mais ativa via inclui a oxidação rápida do íon formiato. A partir do mecanismo, um modelo micro-cinético é criado e testado em simulações numéricas de diversas técnicas eletroquímicas. Para ajustar os parâmetros eletrocinéticos do modelo, foi proposto um procedimento iterativo, que compara os resultados numéricos com os experimentais. O papel da dinâmica complexa do sistema em experimentos galvanostáticos foi avaliado mostrando notáveis vantagens sobre as técnicas eletroquímicas mais convencionais. O modelo obtido foi utilizado para analisar alguns aspectos eletrocinéticos que relacionam a resposta cinética global do sistema com a contribuição e interação dos passos de reação individuais. Por um lado, diagramas de fase, que são ferramentas muito versáteis para explorar amplamente o comportamento complexo de um sistema, foram construídos em uma janela paramétrica 2D. Eles mostraram que pelo menos dois tipos de osciladores tem uma contribuição significativa na dinâmica da reação, e também mostraram ausência do caos, apesar de induzir maior complexação no comportamento oscilante. Por outro lado, foi possível uma análise detalhada das energias de ativação determinadas a partir dos coeficientes de velocidade individuais. Ao fazer isso, observou-se que a via direta é a via energeticamente mais fácil para a formação de CO_2 no esquema de reação proposto. Em relação à dinâmica auto-organizada, nosso modelo foi capaz de reproduzir resultados observados experimentalmente, incluindo os fenômenos de compensação e sobrecompensação de temperatura. Aqui, foi introduzido um formalismo para classificar os passos individuais que contribuem para o aumento e diminuição da frequência oscilatória em sistemas eletroquímicos. Nossos resultados lançam luz sobre o entendimento da dependência da temperatura de reações eletrocatalíticas complexas, e a metodologia desenvolvida provou ser robusta e de aplicabilidade geral.

Palavras-chave: micro-cinética, eletrocatálise, mecanismo de reação, sistemas complexos, oscilações, simulações numéricas, ácido fórmico, platina, diagramas de fases, efeito da temperatura, energia de ativação.

ABSTRACT

CALDERÓN-CÁRDENAS, ALFREDO. **Micro-kinetic analysis in complex electrocatalytic reactions.** 2021. Doctoral Thesis – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

In this work, a renewed reaction scheme for the electro-oxidation of formic acid on polycrystalline platinum in acidic medium is proposed. The model includes recently reported mechanistic findings and evaluates three reaction pathways towards the production of CO_2 . Two of these processes consist of dehydrogenation and dehydration of the formic acid with adsorbed formate species as common intermediates. The third and most active pathway includes fast oxidation of the formate ion. The proposed mechanism was translated into a micro-kinetic model and tested in numerical simulations of several electrochemical techniques. To fit the electrokinetic parameters of the model, an iterative procedure was proposed, which compares numerical results with experimental ones. The role of the complex dynamics of the system in galvanostatic experiments was evaluated and showed highlighted advantages over more conventional electrochemical techniques. The obtained model was used to analyze some electro-kinetic aspects that relate the global kinetic response of the system with the contribution and interaction of the individual reaction steps. On the one hand, phase diagrams, which are very versatile tools to fully explore the complex behavior of a system, were built in a 2D parametric window. These show that at least one pair of oscillators have a significant contribution to the reaction dynamics, and the absence of chaos despite inducing greater complexation in the oscillating behavior. On the other hand, a detailed analysis of the activation energies determined from the individual rate coefficients was possible. This analysis shows the direct pathway of the reaction scheme is the energetically easiest pathway for the formation of CO_2 . Regarding the self-organized dynamic, our model was able to reproduce experimentally observed results including phenomena of temperature compensation and overcompensation. Here, a formalism to classify the elementary steps that contribute to the increase and decrease of the oscillatory frequency in electrochemical systems was introduced. Our results shed light on the understanding of the temperature dependence of complex electro-catalytic reactions, and the developed methodology was proven to be robust and of general applicability.

Keywords: micro-kinetics, electro-catalysis, reaction mechanism, complex systems, oscillations, numerical simulations, formic acid, platinum, phases diagrams, temperature effect, activation energy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama esquemático da abordagem micro-cinética e sua relação com os
níveis de estudo da catálise22
Figura 2: Fluxograma da abordagem micro-cinética proposta24
Figura 3: Esquema do mecanismo de via dupla para a FAEOR sobre platina30
Figura 4: Esquema do mecanismo de via tripla para a FAEOR sobre platina
Figura 5: Esquema de reação proposto para eletro-oxidação de ácido fórmico sobre platina
Figura 6: Representação esquemática de uma célula eletroquímica convencional em termos de um circuito elétrico45
Figura 7: Voltametria linear da FAEOR sobre platina: $C_{HCOOH} = 0.2 \text{ mol } l^{-1}$, pH = 1.0,

Figura 10: Simulação das séries temporais da cobertura dos adsorvatos durante o experimento galvanostático da FAEOR sobre platina: $C_{HCOOH} = 0,2 \text{ mol } l^{-1}$, pH = 1,0, japp = 0.40 mA cm⁻². O experimento foi realizado em uma solução contendo 0,4 mol l^{-1} K₂SO₄ + 0,2 mol l^{-1} HCOOH com pH = 1,02......61

Figura 13: Comparação das series temporais e número de picos por período oscilatório. Coluna da esquerda: Modo galvanostático com j = 0,0003 mA cm⁻² e ϕ_5 = 0,47. Coluna da direita: Modo potenciostático com E = 0,836 V e R_{ext} = 1750 Ω70

Figura 14: Diagramas de fase obtidos pela contagem de picos das cinco variáveis sob controle j x ϕ_5 . A segunda, terceira e quarta linhas mostram ampliações das regiões nas caixas da primeira linha para três tempos de indução diferentes: 30 x10⁶, 60 x10⁶, 120 x10⁶ passos de integração......71

Figura 17: Aumento monótono do número de picos nas oscilações sustentadas de $\theta_{\text{HCOO}_{\text{L}}}$ e ϕ registrado nos pontos i_1, \dots, i_6 ao aumentar ϕ_5 para j = 0,0002 mA cm⁻²....78

Figura 18: Diagramas de fase obtidos pela contagem de picos das cinco variáveis sob controle E x R_{ext}. A primeira, segunda e terceira linhas correspondem a três tempos de indução: 30 x10⁶, 60 x10⁶, 180 x10⁶ passos de integração, respectivamente......79

Figura 19: Complexificação sistemática do padrão das oscilações de θ_{HCOO_L} sob controle E x R_{ext}. (a) Diagramas de isopico. (b) Diagrama exibindo a variação contínua do período. Abaixo dos painéis (a)-(b): Gráficos da evolução temporal de θ_{HCOO_L} para os pontos marcados ao longo da horizontal R_{ext} = 1750 Ω . Tempo de indução: 180 x10⁶ passos de integração......80

Figura 22: Energias de ativação para cada passo de reação da FAEOR em função do potencial do eletrodo de 0,40 V para 0,80 V *vs.* RHE: (a) Passos de reação na via formiato; (b) Passos de reação da via indireta; (c) Via direta. O limite azul em cada faixa de potencial corresponde ao valor da energia de ativação em 0,40 V, enquanto o limite verde corresponde ao valor da energia de ativação em 0,80 V.......91

Figura 24: Simulações numéricas das oscilações de potencial durante a eletro-oxidação galvanostática do ácido fórmico na corrente normalizada $j_N = 0.50$ e quatro temperaturas diferentes. C_{HCOOH} = 0,2 mol l⁻¹, pH = 1,0.95

Figura 26: Conjuntos de passos de reação que produzem aumento/diminuição da frequência durante a eletro-oxidação oscilatória do ácido fórmico sobre platina......99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Constantes a usar nas simulações numéricas.	48
Tabela 2: Parâmetros cinéticos obtidos após o processo de ajuste dos resultados numéricos do modelo micro-cinético da FAOER.	.53
Tabela 3: Estimativa de incerteza e sensibilidade para os parâmetros usados nas simulações micro-cinéticas da FAEOR.	.66
Tabela 4: Parâmetros cinéticos ajustados para reproduzir a resposta experimental rvarredura voltamétrica da FAEOR.	na .85
Tabela 5: Contribuição de cada passo de reação da FAEOR para a energia de ativaç oscilatória nos pontos p1, p2, p3 e p4	;ão .98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Refletância total atenuada
CE	Contraeletrodo
СНМ	Modelo computacional do eletrodo de hidrogênio
CV	Voltametria cíclica
DEMS	Espectrometria de massas eletroquímica diferencial
DFT	Teoria do funcional de densidade
EC-SERS	Espectroscopia Raman de superfície realçada eletroquímica
FAEOR	Reação de eletro-oxidação do ácido fórmico
FTIRS	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
H-NDR	Resistência diferencial negativa oculta
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
IR	Infravermelho
IRRAS	Espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho
КМС	Cinética Monte Carlo
MFA	Aproximação de campo médio
NDR	Resistência diferencial negativa
PEMFCs	Células a combustível de membrana de eletrólito polimérico
RDS	Passo de reação determinante da velocidade
RE	Eletrodo de referência
RHE	Eletrodo reversível de hidrogênio
SEIRAS	Espectroscopia de absorção infravermelha realçada de superfície
SHE	Eletrodo padrão de hidrogênio
WE	Eletrodo de trabalho

LISTA DE SÍMBOLOS

CO_B	Monóxido de carbono adsorvido em uma configuração tipo ponte
CO_L	Monóxido de carbono adsorvido em uma configuração linear
CO _{ad}	Monóxido de carbono adsorvido total $(CO_B + CO_L)$
HCOO _B	Formiato adsorvido em uma configuração tipo ponte
$HCOO_L$	Formiato adsorvido em uma configuração linear
ОН	Espécie hidroxilo adsorvida
Α	Área eletroativa do eletrodo
С	Capacitância associada à dupla camada elétrica por unidade de área
F	Constante de Faraday
R	Constante universal dos gases ideais
Т	Temperatura
T _{in}	Temperatura inicial de referência (= $25 °C$)
N _{tot}	Número total de sítios eletroativos no eletrodo por unidade de área
n _m	Número de elétrons transferidos na etapa de reação m
C_R	Concentração do reagente R próximo da superfície do eletrodo
θ_R	Cobertura da espécie <i>R</i> na superfície catalítica
$ heta_{vac}$	Fração de sítios livres da superfície catalítica
α, β	Estados possíveis do sistema catalítico
P_{α}	Probabilidade do sistema estar no estado α
$W_{lphaeta}$	Taxa de transição do estado β para o estado α
R _s	Resistência elétrica interna da célula eletroquímica
R _{ext}	Resistência elétrica externa
Z_F	Resistência (Impedância) à transferência de carga na interface eletrodo-solução
i	Corrente elétrica
j	Densidade de corrente elétrica
j _F	Densidade de corrente faradaica
j _c	Densidade de corrente capacitiva

j _N	Densidade de corrente normalizada pela faixa de corrente em que é observada a conduta oscilatória
Ε	Potencial de eletrodo
ϕ	Diferença de potencial na interface eletrodo-solução
ϕ_m^0	Potencial padrão da etapa de reação <i>m</i>
$\phi_{\pm m}$	Parâmetros cinéticos do modelo micro-cinético
ϕ_{ref}	Diferença do potencial na interface eletrodo de referência-solução
$\{\phi_{\pm m}\}$	Conjunto dos coeficientes $\phi_{\pm m}$
$artheta_{\pm m}$	Coeficiente estequiométrico do passo de reação $\pm m$
$v_{\pm m}$	Velocidade de reação do passo $\pm m$
$A_{\pm m}$	Fator pré-exponencial do passo de reação $\pm m$
β_m	Coeficiente de transferência de carga na etapa de reação <i>m</i>
$\Delta G^{\#}_{\phi=0,\pm m}$	Energia de ativação química de Gibbs no estado livre de carga da interface eletrodo-solução, associada ao passo de reação $\pm m$
$E_{a,\pm m}$	Energia de ativação do passo de reação $\pm m$
E_{app}	Energia de ativação aparente
$E^{\#}_{osc,\pm m}$	Energia de ativação oscilatória associada ao passo de reação $\pm m$
$E_{osc}^{\#}$	Energia de ativação oscilatória da reação global
$k_{\pm m}[\phi]$	Coeficiente de velocidade da reação do passo $\pm m$ em função da diferença de potencial ϕ
$k^0_{\pm m}$	Coeficiente de velocidade padrão da reação do passo $\pm m$
$a_{\pm m}$	Coeficiente linear na relação $\phi_{\pm m}$ vs. T
$b_{\pm m}$	Coeficiente angular na relação $\phi_{\pm m}$ vs. T
$f_{\pm m}$	$\frac{\beta_m F}{RT} \text{ se } m > 0 \text{ ou } -\frac{(1-\beta_m) F}{RT} \text{ se } m < 0$
$\{f_{\pm m}\}$	Conjunto dos coeficientes $f_{\pm m}$
ω	Frequência de oscilação
t	Tempo

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	7
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	15
LISTA DE SÍMBOLOS	16
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL	20
1.1 ESTÁGIOS PRINCIPAIS DA ABORDAGEM MICRO-CINÉTICA	23
1.2 O PAPEL DAS OSCILAÇÕES NA ABORDAGEM MICRO-CINÉTICA	25
CAPÍTULO 2: COLETA DE INFORMAÇÕES PARA A PROPOSIÇÃO DO	
MECANISMO DE REAÇÃO	27
2.1 ANTECEDENTES DO ESQUEMA DE REAÇÃO DA FAEOR	30
2.2 NOVAS CONSIDERAÇÕES MECANÍSTICAS DA FAEOR	32
2.2.1 Via pelo formiato	33
2.2.2 Via indireta	34
2.2.3 Via direta	36
CAPÍTULO 3: FORMULAÇÃO DO MODELO MICRO-CINÉTICO	39
3.1 MODELO MICRO-CINÉTICO DA FAEOR SOB APROXIMAÇÃO MFA .	42
3.1.1 Equações cinéticas	42
3.1.2 Equações diferenciais ordinárias	44
3.1.3 Parâmetros e constantes do modelo	46
CAPÍTULO 4: SIMULAÇÕES NUMÉRICAS E COMPARAÇÃO COM	
EXPERIMENTOS	49
4.1 TIPO DE EXPERIMENTOS PARA A VALIDAÇÃO DO MODELO	50
4.1.1 Metodologia para as medições eletroquímicas	51
4.1.2 Cronoamperometría	52
4.1.3 Voltametría linear	52
4.1.4 Outras técnicas eletroquímicas	56

4.1.5 Experimentos galvanostáticos com resposta oscilatória	57
4.2 PROCEDIMENTO SISTEMÁTICO PARA O AJUSTE DOS PARÂMETRO	OS
	62
4.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DOS PARÂMETROS CINÉTICOS	64
CAPÍTULO 5: ANÁLISE DA EVOLUÇÃO DINÁMICA DA FAEOR SOBRE	
PLATINA ATRAVÉS DE DIAGRAMAS DE ISOPICO	67
5.1 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL PARA OBTENÇÃO DOS	
DIAGRAMAS DE ISOPICO	68
5.2 SÉRIES TEMPORAIS DAS CINCO VARIÁVEIS DO SISTEMA	69
5.3 CONTROLE GALVANOSTÁTICO E DE ϕ_5	70
5.4 CONTROLE POTENCIOSTÁTICO E DE <i>R_{ext}</i>	78
CAPÍTULO 6: EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A FAEOR E ENERGIAS I	DE
ATIVAÇÃO	81
6.1 COEFICIENTES DE VELOCIDADE E DEPENDENÇA DA TEMPERATU	RA
	82
6.2 ENERGIAS DE ATIVAÇÃO DOS PASSOS DE REAÇÃO DA FAEOR	88
6.3 EFEITOS DA TEMPERATURA NA DINÂMICA OSCILATÓRIA	93
CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL

Em dispositivos eletroquímicos práticos como as células a combustível, reações exergônicas ocorrem no ânodo, como exemplo, a eletro-oxidação de hidrogênio, metano, álcoois, açúcares e amônia, enquanto o oxigênio (ou peróxido de hidrogênio) é reduzido no cátodo para produzir energia elétrica. Reações endergônicas, com um *input* de trabalho elétrico, são usadas em processos de eletrólise com aplicações múltiplas. Exemplos incluem, a eletrólise de água, redução de *CO*₂, redução de espécies derivadas da biomassa, redução de nitrato e redução de nitrogênio.[1] Quando eles operam com apenas um pequeno desvio do potencial de equilíbrio, em que nenhum efeito por transferência de massa é percebido, a velocidade geral de sua operação frequentemente é limitada pela velocidade das reações eletroquímicas na superfície do eletrodo.[1] Dessa forma, estudos eletrocatalíticos são fundamentais para o desenvolvimento destes dispositivos eletroquímicos.

Na eletrocatálise, assim como em catálise heterogênea, as espécies reativas interagem com os sítios ativos na superfície do material catalítico. Assim que, muitos desafios que alcançam a catálise heterogênea são comparáveis aos desafios na eletrocatálise, em que, o *design* racional da interface catalítica requer o estabelecimento de relações composição-estrutura-função. No entanto, em contraste com a catálise heterogênea, na eletrocatálise os sítios ativos devem ter conectividade elétrica com o circuito eletroquímico e as velocidades de reação podem ser medidas diretamente em termos da corrente elétrica fluindo através do sistema.[2] Além disso, todas as reações eletroquímicas ocorrem na região da dupla camada elétrica sendo afetadas pelo potencial elétrico nesta interface.[3]

Em qualquer caso, a catálise compreende um campo de estudo muito amplo que está intimamente ligado a várias outras disciplinas, sendo geralmente classificado em diferentes níveis de estudo, segundo a escala espacial em que os processos são analisados.[4] Assim, as questões típicas de interesse em catálise em nível macroscópico estão associadas às condições em que os catalisadores são capazes de conservar-se nas condições dentro do reator, de forma que os catalisadores são observados em escalas de comprimento que variam de milímetros a centímetros, e até maiores. O nível mesoscópico corresponde àquele em que a atividade catalítica do material está relacionada às propriedades em escala nanométrica, por exemplo, o tamanho, forma, estrutura e composição do material catalítico e suas superfícies. Já a catálise no nível microscópico corresponde à escala molecular, em que a questão de interesse é como as moléculas reagem para dar o produto final, estudando cada passo da reação individualmente.[5] Em qualquer das escalas mencionadas, a modelagem cinética como abordagem quantitativa orienta o *design* racional de catalisadores mais baratos e eficientes,[6,7] sendo uma ferramenta poderosa que complementa a "intuição química" do pesquisador e as metodologias baseadas em tentativa e erro.

Os modelos cinéticos são frequentemente baseados em uma descrição puramente empírica da velocidade global de reação, que é descrita como se expressa em um reator ou uma célula eletroquímica.[2,8]⁷ Porém, quando o interesse do pesquisador é colocado em compreender a atividade do material catalítico a partir da contribuição dos diferentes passos do mecanismo de reação e suas interações, então o modelo é denominado modelo micro-cinético.[9–11] Este ponto de vista fornece as ferramentas para vincular estudos no nível microscópico às observações na escala mesoscópica, ou vice-versa, ao tentar formular o modelo cinético dividindo o mecanismo de reação e modelo so passos simples conhecidos e evitando suposições *a priori*, tanto quanto possível, sobre vias de reação dominantes, passos determinantes da velocidade, ou intermediários reativos mais abundantes.[2,12] A Figura 1 mostra um esquema da relação entre os níveis de estudo da catálise e a modelagem micro-cinética.

Figura 1: Diagrama esquemático da abordagem micro-cinética e sua relação com os níveis de estudo da catálise.



Fonte: Autoria própia.

Em princípio, a modelagem micro-cinética é baseada em informações detalhadas sobre as principais vias de reação obtidas por meio de técnicas experimentais avançadas [13–17] e das descrições teóricas *ab initio* disponíveis sobre o sistema.[12,18–20] Esta perspectiva pode ser considerada como uma abordagem de *bottom-up*, em que informações teóricas ou espectroscópicas lançam luz sobre a dinâmica de reações simples que são posteriormente extrapoladas para a cinética global.[20–23] No entanto, determinar com precisão os muitos parâmetros cinéticos usando esses tipos de estudos tem sido um fator limitante nessa abordagem desde o nascimento da modelagem micro-cinética em meados da década de 1980.[6,8,11,24–27] Em eletrocatálise, a determinação de parâmetros cinéticos, tais como os coeficientes de velocidade, é ainda mais difícil do que em catálise heterogênea, dados os efeitos do campo elétrico na interface eletrodo-eletrólito.[18,21,28] Por esta razão, é de se esperar que a modelagem micro-cinética tenha desempenhado um papel mais tímido em eletrocatálise do que em catálise heterogênea.[29–37]

No presente projeto de pesquisa, foi estudada a modelagem micro-cinética para algumas reações de eletro-oxidação de moléculas de baixa massa molar.[29,38] Mas,

nesta tese é apresentado especificamente o desenvolvimento da análise micro-cinética para a reação de eletro-oxidação do ácido fórmico (FAEOR, *Formic Acid Electro-Oxidation Reaction*) sobre platina policristalina, propondo uma alternativa para determinar os parâmetros do modelo de uma perspectiva *top-down*,[29,38,39] em que, a partir da observação da cinética global, são inferidos ajustes nas velocidades das reações simples. O interesse particular na FAEOR reside na sua aplicação em sistemas de conversão de energia, uma vez que o ácido fórmico pode ser aplicado diretamente em células a combustível de membrana de eletrólito polimérico (PEMFCs, *Proton-Exchange Membrane Fuel Cells*),[40] e também ocorre como um intermediário de reação na oxidação do metanol, que é o combustível mais estudado para PEMFCs.[41,42] Enquanto aos materiais metálicos à base de platina, estes são os catalisadores mais convencionais utilizados nos eletrodos de células a combustível, pois promovem alta eficiência catalítica, excelentes propriedades elétricas e são altamente resistentes à corrosão.[43,44]

1.1 ESTÁGIOS PRINCIPAIS DA ABORDAGEM MICRO-CINÉTICA

O modelo micro-cinético é formulado seguindo a metodologia geral proposta no fluxograma da Figura 2. Esta série de etapas começam com a coleta de informações disponíveis de estudos de espectroscopia, química computacional e outras abordagens da ciência de superfície e ciência dos materiais.[9,21] A descrição desses antecedentes é o assunto do Capítulo 2 desta tese. As informações coletadas devem ser suficientes para permitir a formulação de um esquema de reação a partir do qual as leis de velocidade para cada etapa são formuladas. O Capítulo 3 lida com a descrição de um conjunto de equações diferenciais constituindo o núcleo do modelo micro-cinético. Elas devem ser resolvidas, na maioria dos casos, usando métodos numéricos.[45] Os resultados da simulação para alguns dos experimentos eletroquímicos mais clássicos e para experimentos galvanostáticos sob condições oscilatórias são discutidos no Capítulo 4. O Capítulo 4 também lida com o ajuste do esquema de reação e dos parâmetros do modelo por comparação entre as simulações numéricas e os resultados experimentais, através de um processo iterativo em que as oscilações de potencial elétrico e das coberturas adsorvidas das espécies intermediarias tem um papel fundamental. Vale esclarecer que não é possível provar que um mecanismo está correto apenas com base em medidas cinéticas. No entanto, frequentemente é possível excluir mecanismos inviáveis.[11] Assim, se as simulações não forem consistentes com os resultados experimentais, o modelo proposto está evidentemente errado ou incompleto. Caso contrário, a simulação cinética ajuda a apoiar o modelo proposto e, consequentemente, o mecanismo de reação sugerido torna se mais confiável.

Figura 2: Fluxograma da abordagem micro-cinética proposta.





O Capítulo 5 usa o modelo já validado para explorar vários comportamentos oscilatórios resultantes das características não-lineares do sistema. Finalmente, o Capítulo 6 discute como a modelagem micro-cinética pode fornecer acesso a informações fundamentais de reações eletroquímicas elementares, como as energias de ativação para cada reação elementar. As energias de ativação para etapa de reação simples fornecem diretrizes para otimizar as condições de reação,[2] e podem ser interpretadas mais facilmente do que a energia de ativação aparente obtida a partir de modelos convencionais.[46]

1.2 O PAPEL DAS OSCILAÇÕES NA ABORDAGEM MICRO-CINÉTICA

Ao alterar as condições experimentais de um sistema num processo dinâmico, como reações químicas, o estado estacionário do sistema pode se tornar instável, de modo que muda para um ou mais estados estacionários diferentes. Assim, alterando os parâmetros experimentais em sistemas complexos, *i.e.* aqueles que seguem uma dinâmica não-linear, é possível o surgimento de vários estados estacionários possíveis e de comportamento oscilatório, desde oscilações simples ao caos.[47–52] Esses sistemas também são chamados de auto-organizados porque são mantidos em alta energia livre e baixa entropia,[52] e geralmente refletem a interação entre processos auto-catalíticos e de auto-inibição.[50]

Sistemas eletrocatalíticos, como a FAEOR sobre platina, apresenta oscilações nas fracções dos sítios cobertos pelos intermediários de reação adsorvidos e de potencial eléctrico (ou corrente eléctrica, de acordo com o experimento realizado). A investigação destes sistemas em regime oscilatório permite obter informações sobre as condições que podem levar a situações não controladas, por exemplo processos associados ao auto-envenenamento do catalisador.[31] No mesmo sentido, sistemas eletroquímicos práticos operando em condições auto-organizadas favoráveis podem levar a um melhor desempenho,[53] e alta estabilidade do sistema.[54] No entanto, a aplicação mais importante a destacar aqui é a possibilidade de comparar simulações utilizando modelagem micro-cinética com resultados de experimentos em regime oscilatório, para obter informações mecanísticas da reação. As oscilações são úteis na distinção entre esquemas de reação, uma vez que vários modelos podem reproduzir uma curva de potencial-corrente convencional, mas poucos podem representar as oscilações e menos ainda a dinâmica observada experimentalmente mediante variação de parâmetros.[55] Assim, esta abordagem oferece uma maneira complementar e mais sensível de determinar os parâmetros cinéticos do sistema em comparação com experimentos eletroquímicos convencionais.[29,31,32]

Portanto, o objetivo central da análise aqui apresentada é contribuir para o entendimento da cinética eletroquímica global da FAEOR sobre platina em meio ácido a partir da contribuição de cada passo elementar (ou quase elementar). Como o esquema da reação possui uma arquitetura que permite o surgimento de características dinâmicas não-lineares, esses comportamentos complexos podem ser explorados para discernir se o mecanismo de reação proposto é consistente e para obter os parâmetros cinéticos associadas às etapas elementares.

CAPÍTULO 2: COLETA DE INFORMAÇÕES PARA A PROPOSIÇÃO DO MECANISMO DE REAÇÃO

A primeira etapa no fluxograma de trabalho da modelagem micro-cinética é coletar todos os aspectos relevantes possíveis no nível atomístico, o que permite formular um mecanismo (eletro)químico provisório. Deve ser esclarecido que, estritamente um mecanismo de reação é uma descrição completa de todo o conjunto de etapas elementares, envolvendo todas as espécies químicas e suas transformações em detalhe. Enquanto o termo 'esquema de reação' deveria ser mais adequado quando as vias de reação são descritas sem considerar alguns intermediários difíceis de determinar. Além do mecanismo/esquema de reação, todas as informações possíveis sobre a natureza da superfície catalítica e a dinâmica temporal da reação também devem ser coletadas. Entre as técnicas eletroquímicas, a voltametria cíclica (CV, Cyclic Voltammetry) é talvez a ferramenta mais utilizada para obter informações sobre o estado da superfície do eletrodo ou reações redox de espécies dissolvidas e adsorvidas, de forma que a intensidade e o formato da resposta da corrente são muito sensíveis aos processos em estudo.[56] No entanto, embora CV e outras técnicas eletroquímicas sejam sensíveis à superfície, as informações obtidas correspondem a uma descrição dos fenômenos cinéticos globais. Para obter informações na escala microscópica, o desenvolvimento de técnicas in situ e online junto aos métodos eletroquímicos, por exemplo, a combinação de técnicas espectroscópicas e de análise de produtos, permite obter evidências de processos de superfície, intermediários e geração de produtos de reação no eletrodo/catalisador.[56]

Entre as técnicas espectroscópicas, a espectroscopia no infravermelho (IR, Infrared Spectroscopy) e Raman de superfície realçada eletroquímica (EC-SERS, Electro-Chemical Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) fornecem informações em nível molecular sobre os processos no eletrodo, permitindo a identificação de espécies adsorvidas ou em solução, a orientação geométrica das espécies adsorvidas e, em alguns casos, a evolução da cobertura da superfície dependente do potencial.[13] Na

espectroscopia IR, existem dois modos experimentais principais, o primeiro é a configuração de reflexão externa, também conhecida como espectroscopia de absorção-reflexão no infravermelho (IRRAS, Infrared Reflection Absorption Spectroscopy), na qual o feixe infravermelho é focado na superfície do eletrodo. O segundo modo experimental é a espectroscopia de reflexão interna, que é uma variação do modo experimental comumente conhecido como refletância total atenuada (ATR, Attenuated Total Reflection).[15] Se uma fina camada de metal depositada sobre o prisma for usada como um eletrodo de trabalho, ocorre um aprimoramento de superfície, daí o nome espectroscopia de absorção infravermelha realçada de superfície (SEIRAS, Surface-Enhanced Infrared Absortion Spectrocopy), que aumenta a intensidade dos sinais registrados.[14,16] Vale a pena mencionar que, uma vez que as regras de seleção de EC-SERS e IR são diferentes, as duas técnicas são complementares, por exemplo, EC-SERS pode detectar vibrações de baixa energia, como vibrações metal-ligante,[13,15] enquanto a água, que interfere em alguns casos nas medições de infravermelho, tem um sinal muito fraco. Em relação à análise de produtos, a espectrometria de massas eletroquímica diferencial (DEMS, Differential Electrochemical Mass Spectrometry) é uma das técnicas mais poderosas para a detecção online de espécies produzidas na superfície do eletrodo.[57] Essa detecção é conseguida graças à membrana hidrofóbica na interface entre o eletrólito e o vácuo, que permite a separação dos dois ambientes extremamente distintos enquanto permite a passagem de produtos voláteis garantindo uma análise em tempo real.[17] Técnicas de quantificação, como cromatografia líquida semi-online também são úteis, que funciona coletando pequenas alíquotas dos produtos nas proximidades da superfície do eletrodo e são posteriormente analisadas usando um amostrador automático.[58]

Apesar dos desenvolvimentos das técnicas espectroscópicas, nem sempre é possível determinar todos os intermediários, seja porque eles têm tempo de vida muito curto ou porque as medições têm muitas interferências devido às condições experimentais. Algumas espécies não são determinadas embora tenham estabilidade

termodinâmica porque a taxa de consumo é muito alta ou as regras de seleção impossibilitam sua detecção.[56] Portanto, além das técnicas experimentais, abordagens computacionais têm se consolidado como ferramentas poderosas para propor possíveis intermediários de reação. Abordagens de cálculos químicoquânticos, principalmente com base na teoria do funcional de densidade (DFT, Density *Functional Theory*),[23,59,60] permitem descrever a adsorção, a quebra e a formação de ligações a partir de primeiros princípios, à luz de sistemas catalíticos simplificados. No caso da otimização de geometrias de adsorvato, essas são realizadas por procedimentos de minimização de energia,[61] e as forças de ligação em processos de adsorção podem ser analisadas usando o modelo da banda-d.[62,63] No entanto, a aplicação de métodos DFT em processos eletrocatalíticos tem desafios específicos na atualidade, como a inclusão da eletrificação da interface eletrodo-eletrólito o que afeita a interação entre a superfície e as espécies químicas.[18,21,28] Porém, em reações eletrocatalíticas envolvendo a transferência coordenada próton-elétron em cada passo eletroquímico, o chamado modelo computacional do eletrodo de hidrogênio (CHM, Computational Hydrogen electrode Model) permite calcular a energia livre de reação da etapa elementar de acordo ao potencial do eletrodo.[64–70]

Em resumo, informações sobre os intermediários de reação, como geometrias de adsorção e força de ligação, entre outras propriedades, são atualmente possíveis a partir de técnicas espectroscópicas, de análise de produtos e de primeiros princípios. Essas abordagens nos fornecem as peças do quebra-cabeça que devem ser montadas. O que se segue é uma compilação das informações disponíveis na literatura sobre as possíveis etapas elementares da reação da FAEOR envolvendo processos de adsorção, dessorção, dissociação e recombinação.

2.1 ANTECEDENTES DO ESQUEMA DE REAÇÃO DA FAEOR

Diferentes mecanismos para a FAEOR sobre platina foram propostos desde os anos 1970, os quais frequentemente foram reavaliados de acordo com descobertas desde experimentos espectroscópicos [5-17] e cálculos de DFT.[71–75] Um primeiro esquema plausível para a FAEOR sobre platina, que consistia nas vias direta e indireta, foi proposto por Capon e Parsons.[76] A via direta envolve uma reação rápida por meio de um intermediário reativo, que é imediatamente oxidado para CO_2 . Inicialmente, a espécie $COOH_{ad}$ (ligada pelo átomo de carbono) foi relatada como uma possível candidata,[76] mas nenhuma evidência espectroscópica nesta direção foi encontrada de jeito reproduzível. Osawa *et al.* propuseram o formiato adsorvido em uma configuração tipo ponte, *i.e.*, ligada através dos dois átomos de oxigênio a dois sítios da superfície ($HCOO_B$), como um intermediário reativo na via direta da FAEOR em eletrodos de platina.[7–9] Outra via inclui um passo de reação no qual é formado um intermediário que impede a adsorção adicional de ácido fórmico. Para esta via indireta, o monóxido de carbono adsorvido (CO_{ad}) foi identificado inequivocamente como a espécie venenosa.[81–84] A Figura 3 mostra um esquema desse mecanismo.



Figura 3: Esquema do mecanismo de via dupla para a FAEOR sobre platina.

Fonte: Autoria própria.

No entanto, o mecanismo de via dupla e o papel do $HCOO_B$ como intermediário ativo foram discutidos de forma controversa.[15] Um argumento importante é que a corrente faradaica observada experimentalmente aumenta mais rápido do que a cobertura do $HCOO_B$ em medidas cronoamperométricas com diferentes concentrações de ácido fórmico. Isso indica que o $HCOO_B$ não pode ser considerado um intermediário de reação na via de reação dominante.[85,92,93] Mas, outros estudos posteriores, usando SEIRAS [77,87,94,95] e cálculos de DFT,[71,73,74,96] sugeriram que o $HCOO_B$, de fato, pode sim ser um intermediário ativo na FAEOR. Alguns autores tentaram consolidar estas observações ao propor uma terceira via no mecanismo de reação.[85,87,92,93,97,98] Nessa linha, Mei *et al.*,[98] com base em resultados de respostas oscilatórias, sugeriram que a via direta envolve outro intermediário diferente do $HCOO_B$ que requer a clivagem das ligações O - H e C - H, *cf*. Figura 4.

Figura 4: Esquema do mecanismo de via tripla para a FAEOR sobre platina.



Fonte: Adaptação a partir de MEI, D., 2014, p. 6337.[98]

Outro aspecto em discussão na elucidação do mecanismo está na especificação da contribuição do íon formiato (*HCOO⁻*) na reação geral. John *et al.* sugeriram um mecanismo de via dupla para a oxidação de *HCOO⁻*.[99] Joo *et al.* estudaram a FAEOR

em uma ampla faixa de pH e propôs que o íon formiato é o principal reagente, mesmo em meio ácido forte.[90] Assim, o aumento da corrente de oxidação com o pH pode ser explicado considerando um íon $HCOO^-$ fracamente adsorvido como um precursor.[90,100] Portanto, as observações experimentais corroboram o envolvimento do íon formiato em solução no processo de oxidação.[71,101] Até agora está claro que o mecanismo de oxidação do ácido fórmico ainda está em debate.

2.2 NOVAS CONSIDERAÇÕES MECANÍSTICAS DA FAEOR

Com base nos antecedentes descritos, neste trabalho propôs-se um esquema de reação que considera três vias de reação para a produção de CO_2 . Mas, ao contrário da proposta de Mei *et al.*,[98] aqui enfatizamos o papel das espécies formiato como intermediários comuns na desidrogenação e desidratação do ácido fórmico. A Figura 5 mostra o esquema de reação de tripla via proposto para a eletro-oxidação do ácido fórmico em meio ácido. A seguir, discutiremos os detalhes de todas os passos de reação.



Figura 5: Esquema de reação proposto para eletro-oxidação de ácido fórmico sobre platina.

Fonte: Adaptação a partir de CALDERÓN-CÁRDENAS, A., 2021, p. 92.[29]

Via formiato

Via indireta

Via direta

2.2.1 Via pelo formiato

A primeira via consiste no processo de desidrogenação do ácido fórmico conforme as reações envolvidas indicado nas equações *r*.1-*r*.3:

$$HCOOH + 2 * \stackrel{1}{\underset{-1}{\longleftarrow}} HCOO_B + H^+ + e^-$$
 r.1

$$HCOO_B + 2 * \xrightarrow{2} HCOO_L + 3 *$$
 r.2

$$HCOO_L + * \xrightarrow{3} CO_2 + H^+ + e^- + 2 * r.3$$

O asterisco representa um sítio livre de reação na superfície da platina, os subíndices '*B*' e '*L*' indicam que a espécie química está adsorvida na superfície do eletrodo ligada em uma configuração tipo ponte ou linear, respectivamente. As espécies em solução são indicadas a azul e os átomos pelos quais a espécie é adsorvida são indicados a vermelho.

Os passos de reação 1 e -1 indicados na equação *r*.1 correspondem à adsorção de ácido fórmico e dessorção de $HCOO_B$ da superfície da platina, respectivamente.[77–80,84,85,98,102,103] Por meio de DFT, Gao *et al.* propuseram que a formação de CO_2 é iniciada por uma molécula de $HCOO_B$ em um processo que envolve uma transferência acoplada de próton-elétron.[73,74] No entanto, $HCOO_B$ não é a espécie que forma CO_2 diretamente, pois a clivagem da ligação C - H requer alta energia de ativação, acima de 1 *eV*.[73].

Portanto, o segundo passo envolve uma transformação configuracional do formiato adsorvido de um modo de adsorção tipo ponte para um monodentado ($HCOO_L$). O $HCOO_L$ também foi proposto como intermediário ativo, embora fosse oculto pela presença de adsorvatos vizinhos.[71] Esta mudança configuracional é necessária para a ativação da ligação C - H, que requer uma orientação com o átomo de hidrogênio apontando para a superfície do metal.[20] Esta ideia também está de

acordo com os resultados de outras pesquisas que suponham que a reação é principalmente impulsionada pela oxidação do formiato monodentado.[71,104] Em relação à rotação do formiato adsorvido descrito pela equação *r.2*, deve-se notar que a presença de outras espécies adsorvidas vizinhas impede o processo. Assim, é plausível supor que alguns sítios livres vizinhos sejam necessários para a mudança da configuração de $HCOO_B$ para $HCOO_L$. Nesse caso, assumimos a necessidade de dois sítios livres por molécula de $HCOO_B$.

Finalmente, a etapa de reação na equação *r*.3 corresponde à oxidação de $HCOO_L$ para CO_2 através de uma configuração com a ligação C - H para baixo, em que pode ser clivada dando origem à desidrogenação com uma energia de ativação menor.[71,73]

2.2.2 Via indireta

Os primeiros estudos da FAEOR usando IRRAS mostraram que o CO_{ad} é uma espécie que envenena a superficie da platina.[81–83,105] No entanto, ao contrário dos modelos anteriores,[98] nossa proposta considera que a formação de CO_L sobre platina também pode ocorrer a partir do formiato adsorvido monodentado, *i.e.*, após os passos de reação indicados nas equações *r.1* e *r.2*. Esta ideia foi sugerida na interface sólidogás [106] e também suportada por cálculos usando DFT.[71,73,74,96] Assim, para a segunda via avaliada, postula-se que a formação do CO_L também ocorre a partir do intermediário $HCOO_L$:

$$HCOO_L + H^+ + e^- + 2 * \xrightarrow{4} CO_L + H_2O + 2 * r.4$$

É pertinente esclarecer que a reação descrita pela equação *r.4* não corresponde a um passo de reação elementar. No entanto, um modelo cinético não deve afetar seus resultados nos casos em que: *i*) não são consideradas etapas rápidas de reação em série subsequentes ao passo determinante da velocidade (RDS, *Rate-Determining Step*), e
quando *ii*) não são consideradas etapas lentas em paralelo a vias muito mais rápidas. No caso da FAEOR, alguns autores argumentaram que, sob qualquer mecanismo concebível, a ligação C - H deveria ser quebrada, e que o modo de adsorção deveria mudar de um modo de ligação Pt - O para um Pt - C.[71] Porém, se o primeiro passo de reação for o RDS, conforme sugerido pelos estudos DFT,[71] então pode-se considerar que a equação *r.4* representa a cinética global desse processo. Esta reação requer dois sítios livres [107] adicionais ao sítio necessário para a adsorção de $HCOO_L$. Assim, a formação do CO_{ad} exigiria a presença de pelo menos três átomos de Ptcontíguos, de acordo com a observação de Cuesta *et al.*[108]

Por outro lado, a taxa de formação de CO_{ad} diminui com o aumento do potencial.[95,101] Este comportamento foi atribuído a mudanças, dependentes do potencial, da concentração ou orientação das prováveis espécies precursores do CO_{ad} perto da interface. Também a efeitos relacionados à polaridade do estado de transição na formação de CO_{ad} .[93] Nosso modelo considera outra opção plausível em que a desidratação, *r.4*, é iniciada por um processo de eletro-redução, o que também pode explicar com sucesso a dependência do potencial de formação de CO_L . Este processo de eletro-redução acontece depois da reação de eletro-oxidação *r.1*, envolvendo uma transferência de carga neta igual a zero na reação geral de *HCOOH* para CO_{ad} . Essa ideia deixa aberta a possibilidade da formação espontânea de monóxido de carbono sobre platina em contato com soluções aquosas de ácido fórmico, como observa-se experimentalmente. Cabe ressaltar que nenhum modelo cinético da FAEOR havia considerado até agora esta possibilidade.

Em relação ao OH_{ad} , assume-se que as espécies oxigenadas na superfície do eletrodo são formadas a partir de água em potenciais acima de 0,50 *V vs.* RHE (*Reversible Hydrogen Electrode*).[109] Aqui, não consideramos a formação de PtO_x , que são formados principalmente em potenciais maiores, assumindo que o processo da equação *r.5* é o predominante na faixa de potencial simulado.

$$H_2O + * \stackrel{5}{\underset{-5}{\longleftrightarrow}} OH_{ad} + H^+ + e^- + *$$
 r.5

Na faixa de potencial, na qual o OH_{ad} está presente, CO_L pode ser oxidado a CO_2 por meio do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.[110,111] A equação eletroquímica para a oxidação de CO_L pode, portanto, ser expressa como:

$$CO_L + OH_{ad} \xrightarrow{6} CO_2 + H^+ + e^- + 2 *$$
 r.6

2.2.3 Via direta

Se o CO_{ad} não estiver presente na superfície do eletrodo e apenas a via pelo formiato for considerada, a corrente faradaica no começo da FAEOR deveria ser proporcional à cobertura das espécies formiato. No entanto, isso não é observado experimentalmente [71,92,102] e o grupo de Behm questionou o papel do $HCOO_B$ como intermediário na reação. Assim, se tanto a via pelo formiato como a via indireta não contribuem significativamente para a corrente total, então postula-se a existência de outra, terceira via de reação, que pode ser dominante sem um intermediário adsorvido detectável por IR.[85,92,93]

Em relação à natureza das espécies químicas que participam da terceira via, os cálculos de DFT da oxidação do ácido fórmico na interface $Pt(111)/H_2O$ mostraram que um possível precursor reativo é o ácido fórmico em uma configuração na qual a ligação C - H está perpendicular à superfície com o átomo de hidrogênio apontando para ela.[75] Vale ressaltar que se este processo de oxidação envolve a quebra da ligação C - H no RDS, um efeito isotópico cinético é esperado, no qual as densidades de corrente para HCOOH são maiores do que aquelas observadas para DCOOH.[93] Experimentalmente, uma espécie contendo um modo vibracional C = O na interface com a superfície Pt(100) foi detectada usando ferramentas espectroscópicas vibracionais avançadas em potenciais nos quais também é observada corrente de

oxidação significativa.[112] Embora o ácido fórmico tenha sido proposto como a molécula com o modo vibracional C = 0, essa observação também torna possível que o íon formiato em solução seja o precursor da via direta.

Estudos sobre o efeito do *pH* na FAEOR mostram que a corrente de oxidação aumenta com o aumento do *pH* seguindo a mudança na concentração de *HCOO*⁻. Quando o *pH* tem um valor superior ao *pK*_a, a concentração do ânion não sofre grandes variações, e a corrente de oxidação é aproximadamente constante (em soluções com *HClO*₄ como eletrólito). Essas observações sugerem claramente que a espécie ativa nesta via é o ânion formiato em vez do ácido fórmico.[90,100,113] Em qualquer caso, esta proposta não invalida o efeito cinético isotópico relatado acima, mantendo a ideia de que este processo de oxidação envolve a quebra da ligação *C* – *H* no primeiro passo.

Outro argumento a favor do ânion formiato sendo a espécie ativa na terceira via foi discutido pelo grupo do Feliu.[71] No trabalho mostra-se que se o RDS nesta terceira via é uma transferência concertada de próton-elétron, como ocorreria se *HCOOH* fosse a espécie ativa, então o potencial de equilíbrio para a reação não deveria mudar na escala do RHE. No entanto, é observado experimentalmente que em *pH* > 3,75, em que o *HCOOH* não é a espécie dominante em solução, o potencial de início muda 40 *mV* por unidade de *pH*.

Alguns estudos usando DFT mostram que se o ânion se aproxima da superfície com o hidrogênio apontando para ela, ocorre a clivagem da ligação C - H. Neste processo, não há forte adsorção das espécies carbonáceas, mas requer sítios livres na superfície da platina para a interação com o átomo de hidrogênio.[72] Em conclusão, contrário aos modelos anteriores,[4,23,38] consideramos que a espécie ativa nesta terceira via é o ânion formiato em vez do ácido fórmico. O íon formiato se oxida para CO_2 quando é fracamente adsorvido na superfície da platina, seguido por um processo de transferência de carga adicional para dessorver rapidamente o átomo de hidrogênio da superfície. Portanto, a equação *r.7* representa a via direta de nosso esquema:

$$HC00^{-} + * \xrightarrow{7} C0_2 + H^+ + 2e^- + *$$
 r.7

Convém observar que qualquer mecanismo proposto para reações em superfície pode ser visto como uma combinação de modelos de reação mais simples, como Langmuir-Hinshelwood, Mars-van Krevelen, e Eley-Rideal.[114] Não obstante, em muitos casos, mesmo combinando resultados teóricos e espectroscópicos, as informações disponíveis são insuficientes ou o mecanismo ser muito complicado de modo que não podem ser organizadas para propor um mecanismo razoável. Afortunadamente, este não foi o caso para a FAEOR, em que as informações coletadas durante décadas de estudo desse sistema nos permitiram propor uma atualização razoável e consistente do mecanismo/esquema de reação.

CAPÍTULO 3: FORMULAÇÃO DO MODELO MICRO-CINÉTICO

A partir de um mecanismo proposto, é possível formular o modelo para simular a cinética da reação. Os efeitos a serem considerados devem ser definidos, como limitações de difusão, mudanças no número de sítios ativos ao longo do tempo, diferença entre sítios ativos, interações entre espécies adsorvidas ou gradientes de temperatura. A consideração de cada efeito gera um aumento na complexidade ao propor o modelo, portanto, a inclusão de cada um deles deve ser considerada com cautela. Nosso modelo é isotérmico e não inclui efeitos de transporte de massa, considerando uma concentração constante de ácido fórmico e íon formiato desde o seio da solução para a área adjacente à superfície do eletrodo. Outros efeitos também são simplificados, como explicaremos mais adiante.

Considerando que a cinética de reação de um sistema é um conjunto de transições entre vários estados químicos, o modelo micro-cinético deve descreve-las. Uma forma general de especificar aquelas transições é através de um enfoque probabilístico usando as equações mestras químicas:[115,116]

$$\frac{dP_{\alpha}}{dt} = \sum_{\beta} \left(W_{\alpha\beta} P_{\beta} - W_{\beta\alpha} P_{\alpha} \right) \tag{1}$$

 $W_{\alpha\beta}$ é a taxa de transição do estado β para o estado α , e P_{α} é a probabilidade do sistema estar em α . Como existe uma equação para cada α , o modelo é realmente um conjunto de equações diferenciais acopladas que descreve o conjunto de transições em direção ao estado mais provável, o qual define o equilíbrio.

O sistema de equações mestras deve ser resolvido usando métodos estocásticos, tais como métodos de Cinética Monte Carlo (KMC, *Kinetic Monte Carlo*).[9] O sistema começa em uma configuração de moléculas na superfície que muda com o tempo para outros estados possíveis. As mudanças ocorrem por meio de uma série de eventos que respondem aleatoriamente a cada mudança no ambiente de reação.[45] A metodologia KMC pode ser implementada por vários algoritmos possíveis, por exemplo, o método de tamanho de passo variável [117] ou o método de primeira reação,[118] entre outros.[119] A principal vantagem da KMC é que ela permite investigações de sistema mais realistas, incluindo interações entre espécies adsorvidas, efeitos de difusão e permite observar flutuações na cobertura da superfície.[118,120] No entanto, o custo computacional é alto e a interpretação dos resultados é mais difícil.

Uma alternativa para propor o modelo, que talvez corresponda à formulação mais tradicional, é resolver as equações por meio da aproximação de campo médio (MFA, *Mean Field Approximation*).[29,30,121] A aproximação MFA contém algumas simplificações que assumem superfícies ideais com sítios de adsorção equivalentes e espécies adsorvidas aleatoriamente na superfície e sem interação. Nesse caso, a dinâmica descrevendo as coberturas de cada espécie é governada pelo comportamento médio do sistema. Assim, uma equação diferencial ordinária é apresentada a partir do balanço de massa para cada intermediário:[29,30,121]

$$\frac{d\theta_R}{dt} = \sum_m \vartheta_{\pm m} \, \upsilon_{\pm m} \tag{2}$$

 θ_R é a cobertura da espécie *R* na superfície catalítica, $\vartheta_{\pm m}$ é o coeficiente estequiométrico do passo de reação $\pm m$, e $v_{\pm m}$ é a velocidade de reação do passo $\pm m$. A dinâmica da reação também responde ao potencial do eletrodo como uma variável adicional na eletroquímica, que influencia a estrutura elétrica da dupla camada e a interação entre as espécies entre a superfície e o eletrólito. Para resolver esses problemas, duas abordagens eletroquímicas fundamentais são a teoria de Butler-Volmer e a teoria de Marcus. O primeiro trata a energia de ativação como linearmente dependente do potencial do eletrodo, enquanto a teoria de Marcus assume uma barreira de ativação que depende não linearmente do potencial do eletrodo e faz previsões sobre o papel do solvente.[122]

Nesse sentido, vale esclarecer que na eletrocinética, a corrente elétrica flui pela

célula eletroquímica quando o sistema está fora do estado de equilíbrio termodinâmico. Assim, além das equações diferenciais para as coberturas superficiais de cada espécie adsorvida e a atividade/concentração das espécies reagentes na superfície do eletrodo, um balanço de carga deve ser formulado para completar o conjunto de equações:

$$j = C \frac{d\phi}{dt} + F N_{tot} \sum_{+m,-m} n_m v_{\pm m}$$
(3)

C é a capacitância associada à dupla camada elétrica por unidade de área, ϕ é a diferença de potencial entre o eletrodo e a solução, *j* é a densidade de corrente total fluindo através da célula eletroquímica, *F* é a constante de Faraday, *N*_{tot} é o número de sítios eletroativos no eletrodo por unidade de área, e *n*_m é o número de elétrons transferidos na etapa de reação *m*. Este equilíbrio de carga pode ser visualizado como a soma da densidade de corrente Faradaica e a densidade de corrente capacitiva determinando a densidade de corrente total fluindo através do sistema.

Como antecedentes, vale mencionar que através da abordagem MFA, Albahadily e Schell [123] modelaram as oscilações na FAEOR incluindo 10 etapas de reação com 7 variáveis baseadas no mecanismo de via dupla. Okamoto *et al.* [110] simularam com sucesso as oscilações de potencial com apenas 3 variáveis e 5 etapas de reação, sugerindo que mesmo muitas etapas de reação estejam envolvidas na FAEOR, um número limitado de elas desempenha um papel essencial para encontrar as oscilações.[84,98,110,124] Enquanto, Strasser *et al.* estabeleceram um modelo cinético sob controle potenciostático, que também inclui o balanço de massa da concentração superficial de ácido fórmico em 4 equações diferenciais.[125] Mukouyama *et al.*[84] modelaram oscilações de potencial durante a FAEOR e propuseram que CO_{ad} é uma espécie que bloqueia sítios da superfície e suprime a decomposição de $HCOO_B$, cuja interação leva à instabilidade do potencial.[84] Ao contrário desses modelos, Mei *et al.*[98] sugeriram que a via direta envolve outro intermediário diferente que $HCOO_B$ que requer a clivagem das ligações O - H e C - H em uma terceira via, *cf.* Figura 4.

3.1 MODELO MICRO-CINÉTICO DA FAEOR SOB APROXIMAÇÃO MFA

3.1.1 Equações cinéticas

Com o mecanismo descrito no capítulo anterior (Figura 5), derivamos as seguintes equações para a velocidade de reação de cada passo *m*.[51,125,126] Assim, a velocidade de adsorção de ácido fórmico e dessorção de formiato, além da oxidação de formiato adsorvido podem ser expressas como segue:[84,87,98]

$$v_1 = k_1[\phi] C_{HCOOH} \theta_{vac}^2 \tag{4}$$

$$v_{-1} = k_{-1}[\phi] \ \theta_{HCOO_B} \tag{5}$$

$$v_2 = k_2 \,\theta_{HCOO_B} \,\theta_{vac}^2 \tag{6}$$

$$v_3 = k_3[\phi] \ \theta_{HCOO_L} \theta_{vac} \tag{7}$$

 $k_{\pm m}[\phi]$ é o coeficiente de velocidade da reação do eletrodo em função do potencial ϕ , C_R a concentração do reagente R próximo da superfície do eletrodo e θ_R a cobertura da espécie R adsorvida na superfície do eletrodo. A cobertura pelas espécies adsorvidas é definida como a quantidade de espécies adsorvidas em relação ao total de sítios catalíticos na superfície. θ_{vac} é a fração de sítios livres definidos como:

$$\theta_{vac} \equiv \left(1 - \theta_{CO_L} - 2 \theta_{CO_B} - \theta_{HCOO_L} - 2 \theta_{HCOO_B} - \theta_{OH}\right) \tag{8}$$

Neste trabalho, considerou-se que a relação entre CO_L e CO_B se mantém próxima ao equilíbrio em que $\theta_{CO_B} \approx 0,258 \ \theta_{CO_L}$. Esta razão segue uma cobertura de saturação de 0,66 e 0,17 para CO_L e CO_B , respectivamente.[80] Na expressão de θ_{vac} , θ_{CO_B} e θ_{HCOO_B} são multiplicados por 2 porque cada molécula ocupa dois sítios da superfície. Por outro lado, não considerou-se a presença de outras espécies adsorvidas, por exemplo, ânions como HSO_4^{-} ou SO_4^{2-} , por uma questão de simplicidade,[101] embora a simulação implicitamente deve incluir parte desse efeito nos parâmetros considerados.

A velocidade de formação de CO_{ad} , adsorção e dessorção de água e oxidação de CO_{ad} podem ser expressas da seguinte forma:

$$v_4 = k_4[\phi] \,\theta_{HCOO_L} \,\theta_{vac}^2 \tag{9}$$

$$v_5 = k_5[\phi] C_{H_20} \theta_{vac}$$
(10)

$$v_{-5} = k_{-5}[\phi] \,\theta_{OH} \tag{11}$$

$$v_6 = k_6[\phi] \,\theta_{CO_L} \,\theta_{OH} \tag{12}$$

Enquanto a velocidade para o processo descrito pela equação r.7 pode ser escrita como:

$$v_7 = k_7[\phi] C_{HCOO^-} \theta_{vac} \tag{13}$$

Nas equações acima, a concentração de ácido fórmico e formiato na solução são determinados como uma função do *pH* da solução. Assim, usamos os valores de $1,99 \times 10^{-1}$ e $3,55 \times 10^{-4}$ como concentração molar para *HCOOH* e *HCOO⁻*, respectivamente. Essas concentrações no seio da solução são consideradas iguais às concentrações na região da dupla camada e correspondem à concentração nominal de $C_{HCOOH} = 0,20 \text{ mol } l^{-1}$ em *pH* $\approx 1,0$. A concentração de água na região da dupla camada é igual à concentração no seio, que é constante durante a oxidação do ácido fórmico e assumida como $C_{H_2O}^{sup} \approx C_{H_2O}^{bulk} = 55 \text{ mol } l^{-1}$.

Observe que as cinco variáveis que descrevem a dinâmica da reação de eletrooxidação são: θ_{HCOO_B} como a cobertura de espécies de formiato na configuração de ponte, θ_{HCOO_L} como a cobertura de espécies de formiato que ocupam um único sítio catalítico na superfície da platina, θ_{CO} é a cobertura de monóxido de carbono, θ_{OH} representa a cobertura de espécies oxigenadas que são formadas na superfície do eletrodo e ϕ é a diferença de potencial na interface eletrodo-solução.

3.1.2 Equações diferenciais ordinárias

Após a determinação das equações cinéticas, é possível estabelecer o modelo micro-cinético para a FAEOR, por aproximação MFA, com 4 + 1 equações diferenciais ordinárias, correspondendo ao balanço de massa das coberturas dos intermediários de reação na superfície do eletrodo e o balanço de carga na superfície eletroquímica. As coberturas dependentes do tempo θ_R são iguais à diferença entre a taxa de fornecimento de *R* e a taxa de seu consumo por meio das reações no eletrodo. Assim, pode-se escrever as equações para a taxa de formação/consumo de *HCOO_B*, *HCOO_L*, *CO_L*, e *OH_{ad} da seguinte forma:*

$$\frac{d\theta_{HCOO_B}}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 \tag{14}$$

$$\frac{d\theta_{HCOO_L}}{dt} = v_2 - v_3 - v_4 \tag{15}$$

$$\frac{d\theta_{CO_L}}{dt} = v_4 - v_6 \tag{16}$$

$$\frac{d\theta_{0H}}{dt} = v_5 - v_{-5} - v_6 \tag{17}$$

Como já mencionado, uma outra equação diferencial é necessária para resolver o sistema de equações não-lineares. Esta equação resulta do equilíbrio de carga na superfície elétrica, que depende do tipo de experimento eletroquímico. Para um experimento galvanostático, a densidade de corrente aplicada ao sistema eletroquímico *j* corresponde à soma da densidade de corrente dos processos faradaicos e capacitivos, j_F e j_C , respectivamente. No caso do passo de reação *r*.7, a densidade de corrente considera a transferência de 2 elétrons:[98]

$$C \frac{d\phi}{dt} = j - F N_{tot} \left(v_1 - v_{-1} + v_3 - v_4 + v_5 - v_{-5} + v_6 + 2 v_7 \right)$$
(18)

Antes de continuar a descrição do modelo, é importante esclarecer que no trabalho experimental a variável de resposta eletroquímica é a densidade de corrente *j* ou o potencial do eletrodo *E*, conforme o caso. Enquanto, nosso modelo considera a diferença de potencial ϕ na interface eletrodo-solução. A relação entre esses fatores é determinada pela aplicação da lei de tensão de Kirchhoff à malha do circuito elétrico mostrado na Figura 6, que representa uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos:

$$E = \phi - \phi_{ref} + j A R_s \tag{19}$$

A corrente flui através do eletrodo de trabalho (WE, *Working Electrode*) para o contra eletrodo (CE, *Counter Electrode*), localizado fora da malha, enquanto é modulada a diferença do potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (RE, *Reference Electrode*). Visto que a escala relativa do potencial do eletrodo é baseada na convenção de que $\phi_{SHE} = 0.000 V$, aproximamos o valor do nosso eletrodo de referência, o eletrodo de hidrogênio reversível, também ao valor de zero, $\phi_{RHE} \approx \phi_{SHE} = 0.000 V$.





Fonte: Autoria própria.

Portanto, sob controle de potencial, *cf.* o caso de experimentos de voltametria, em vez de *j*, é usado o termo $\frac{E-\phi}{AR_s}$, [84] com *E* como a voltagem aplicada entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, *A* é a área eletroativa e R_s é a resistência elétrica.

3.1.3 Parâmetros e constantes do modelo

De acordo com a teoria de Butler-Volmer, os coeficientes de velocidade são dados pelas expressões:

$$k_{+m}[\phi] = k_{+m}^0 \operatorname{Exp}\left[\frac{\beta_m F}{RT}(\phi - \phi_m^0)\right] \qquad \text{para reações de oxidação}$$
(20)

$$k_{-m}[\phi] = k_{-m}^0 \operatorname{Exp}\left[-\frac{(1-\beta_m)F}{RT}(\phi - \phi_m^0)\right] \text{ para reações de redução } (21)$$

com $k_{\pm m}^0$ como o coeficiente de velocidade padrão, β_m o coeficiente de transferência de carga, *F* a constante de Faraday, *R* a constante universal dos gases ideais, *T* a temperatura, e ϕ_m^0 o potencial padrão da reação *m*.

A determinação experimental de $k_{\pm m}^0$, β_m , ϕ_m^0 em reações de várias etapas não é uma tarefa fácil. De fato, esse tipo de informações é exatamente aquele que esperaram-se obter de estudos em nível microscópico. Em estudos *ab initio*, para determinar os coeficientes de velocidade é necessário primeiro calcular as barreiras de ativação associadas às etapas elementares das reações catalíticas e, em seguida, considerar a entropia de adsorção.[127] Em reações não eletroquímicas, as barreiras de energia para cada passo de reação podem ser determinadas usando métodos para identificação de estados de transição, encontrando o caminho de mínima energia entre um estado inicial e um estado final,[128] enquanto as entropias de adsorção podem ser estimadas usando mecânica estadística em sistemas modelo aproximados, como gás 2D, modelo harmônico e o modelo do rotor impedido.[129,130] No entanto, incluir a transferência de elétrons e sua dependência do potencial do eletrodo na identificação dos estados de transição, além de considerar uma interface líquido-superfície em vez de gás-superfície, são desafios que ainda precisam de amplo desenvolvimento em modelos DFT para reações eletrocatalíticas.[21] Apenas em alguns casos, métodos aproximados para pesquisar estados de transição e energias de ativação têm sido usados para reações de transferência de prótons.[131–135] Portanto, a determinação de barreiras de ativação associadas aos passos de reação que envolvem elétrons e íons é um desafio na eletrocatálise atualmente.[18,21,28]

O próximo capítulo descreve com mais detalhes uma alternativa fenomenológica, escolhida neste trabalho para a determinação dos coeficientes de velocidade. No entanto, a fim de reduzir o número de parâmetros envolvidos nestes coeficientes, os parâmetros cinéticos $\phi_{\pm m}$ são definidos agrupando em cada caso os valores de ϕ_m^0 e k_m^0 ,[84,98,110,136] de acordo com a formulação original de Okamoto *et al.*[110]:

$$\phi_{+m} \equiv \phi_m^0 + \frac{RT}{\beta_m F} ln \left[\frac{1}{k_{+m}^0} \right] \qquad \text{para reações de oxidação} \qquad (22)$$

$$\phi_{-m} \equiv \phi_m^0 - \frac{RT}{(1-\beta_m)F} ln \left[\frac{1}{k_{-m}^0}\right] \qquad \text{para reações de redução} \tag{23}$$

Assim, os coeficientes de velocidade são expressos como:

$$k_{+m}(\phi) = Exp\left[\frac{\beta_m F}{RT}(\phi - \phi_{+m})\right] \qquad \text{para reações de oxidação}$$
(24)

$$k_{-m}(\phi) = Exp\left[-\frac{(1-\beta_m)F}{RT}(\phi-\phi_{-m})\right] \quad \text{para reações de redução}$$
(25)

De acordo com as curvas de energia livre para a cinética das reações eletroquímicas, os valores mais prováveis para os coeficientes de transferência de carga estão em torno de $\beta_m = 0,5$ devido à simetria aproximada da barreira de energia nas reações elementares. Então, esperam-se valores entre 0,3 e 0,7 na maioria dos sistemas eletroquímicos.[137] Assim, os termos $\frac{\beta_m F}{RT}$ e $\frac{(1-\beta_m) F}{RT}$ nos coeficientes cinéticos acabam situando-se entre 11,7 e 27,2 a 25 °C, respectivamente. Uma das desvantagens de alguns modelos anteriores relatados na literatura é que os valores usados não estão

na faixa mencionada. Por exemplo, Mukouyama *et al.* assumiram valores de $\frac{\beta_2 F}{RT} = 6.1$ e $\frac{\beta_3 F}{RT} = 5$,[84] que resultam em $\beta_m = 0,16$ e 0,13, respectivamente. Além disso, foi assumida [84,98] a transferência de dois elétrons para o processo equivalente à reação *r.6.* em nosso modelo. Isso implica assumir um valor de 39 para o termo $\frac{\beta_m F}{RT}$. No entanto, em nosso caso, a reação *r.6* envolve a transferência de um único elétron. Assim, neste trabalho todos os coeficientes de transferência de carga foram assumidos com valor de 0,5 exceto para a formação de espécies oxigenadas e seu passo reverso que não são reações elementares, e β_m foi fixado em 0,65.

Os valores para os fatores considerados constantes em condições experimentais típicas são mostrados na Tabela 1.

F	R	Т	R _s	С	A	N _{tot}
/ C mol ⁻¹	/ J mol ⁻¹ K ⁻¹	/ К	/ Ω	/ С V ⁻¹ ст ⁻²	/ cm ²	/ mol cm ⁻²
96485,3	8,314	298,15	10	$24 x 10^{-6}$	0,42	2,18 x 10 ⁻⁹

Tabela 1: Constantes a usar nas simulações numéricas.

Os valores da resistência total R_s e da capacitância da dupla camada C foram estimados de acordo com o tamanho da célula eletroquímica utilizada nos estudos de voltametria e cronopotenciometría da FAEOR sobre platina.[100] Usamos a área eletroativa da platina A estimada por meio da carga eletroquímica na região da adsorção e dessorção de hidrogênio. O valor de N_{tot} corresponde à densidade atômica em uma superfície policristalina limpa de platina. Este valor foi determinado pela densidade de carga de 210 $\mu C \ cm^{-2}$ para a adsorção/dessorção de uma monocamada de hidrogênio.[80]

CAPÍTULO 4: SIMULAÇÕES NUMÉRICAS E COMPARAÇÃO COM EXPERIMENTOS

As reações catalisadas sobre superfícies geralmente constituem uma rede de reação complexa, em que o adjetivo "complexo" implica que sua dinâmica é descrita por um sistema acoplado de equações diferenciais não-lineares, que normalmente requer ser resolvido usando métodos numéricos. Quando os valores dos parâmetros cinéticos colocam o sistema próximo de instabilidades (eletro)químicas, as equações diferenciais frequentemente se tornam "rígidas" porque os coeficientes de velocidade dos passos de reação variam entre si em várias ordens de magnitude. Afortunadamente, softwares comerciais [138] bem como bibliotecas de softwares de código aberto [139] que abordam essas situações, estão amplamente disponíveis para o trabalho por trás da solução numérica das equações. Neste caso, foi usada a função NDSolve na linguagem de programação do Wolfram Research Inc., [29] a qual é um solucionador de equações diferenciais incorporado no geral Software Mathematica.[138] Os resultados mostrados no Capítulo 5 foram obtidos integrando numericamente as mesmas equações usando o algoritmo padrão Runge-Kutta de quarta ordem com um intervalo de tempo fixo programado na linguagem Fortran pelo professor Jason Gallas do Instituto de Altos Estudos da Paraíba, em um trabalho em parceria.[39] Recentemente, nosso modelo foi ainda usado por pesquisadores da Universidade do Colorado para descrever um método de estimulação da atividade eletrocatalítica modulada pelo potencial.[140] Eles resolveram numericamente o modelo em Python usando a biblioteca SciPy.

Por outro lado, para proceder à solução numérica do sistema de equações, é necessário conhecer o valor de todos os parâmetros cinéticos. Quando todas as informações dos estudos em nível microscópico estão disponíveis, o modelo representa o comportamento cinético da reação em função dos parâmetros relacionados aos passos de reação individuais. Alguns exemplos de modelagem micro-cinética *ab initio* em eletroquímica podem ser encontrados na literatura,[33–

35,69,141,142] No entanto, como mencionado nos capítulos anteriores, em sistemas eletrocatalíticos complexos esta situação idealista não é frequente porque, mesmo no caso de um mecanismo bem aceito, os parâmetros cinéticos de todos os passos de reação não são conhecidos ou porque aqueles obtidos por primeiros princípios ou por estudos de espectroscopia não são determinados com a precisão necessária para reproduzir resultados experimentais usando um modelo micro-cinético. Nesse caso, um procedimento fenomenológico iterativo para determinar os parâmetros ausentes é uma alternativa, em que os valores de teste para parâmetros desconhecidos podem ser inicialmente atribuídos e avaliados no modelo micro-cinético. Os valores do teste serão aceitos como parâmetros eletrocinéticos plausíveis quando a comparação entre os resultados simulados e experimentais estiver dentro de uma determinada faixa de tolerância. Caso contrário, os valores de teste serão rejeitados e alterados para outro conjunto de parâmetros de teste. Alguns procedimentos sistemáticos usando critérios estatísticos para este propósito já foram relatados na literatura.[30,33,143–145]

Uma premissa importante de nossa análise é que se o modelo micro-cinético, e consequentemente o esquema de reação proposto, consegue simular as principais características do sistema em diferentes experimentos com o mesmo conjunto de parâmetros cinéticos, então o mecanismo e o modelo propostos são possibilidades plausíveis próximas do mecanismo de reação real.[11] Portanto, modificações adicionais no esquema de reação, *e.g.* considerando vias de reação alternativas, também podem ser testadas quando não é possível ajustar a simulação com os dados experimentais disponíveis.

4.1 TIPO DE EXPERIMENTOS PARA A VALIDAÇÃO DO MODELO

Vários trabalhos em sistemas eletrocatalíticos com uma abordagem microcinética comparam resultados simulados e experimentais em condições de estado estacionário,[2,34,121,146] Essa comparação é um ponto de partida importante, dada a complexidade dos sistemas em estudo. No entanto, ao longo de nosso trabalho, pudemos notar como simulações semelhantes da resposta eletroquímica em estado estacionário podem ser obtidas com diferentes esquemas de reação. Além disso, ao comparar uma variável só, quanto maior o número de parâmetros envolvidos no modelo, maior o número de conjuntos paramétricos possíveis que produzem resultados semelhantes. Portanto, para que a evidência cinética consiga suportar a proposta mecanística através de uma descrição mais precisa e robusta do modelo, é preferível simular e comparar o comportamento da maior quantidade possível de variáveis do sistema ao longo do tempo, *i.e.*, longe do estado estacionário.[29,35,120]

4.1.1 Metodologia para as medições eletroquímicas

Todas as medidas experimentais foram obtidas com uma célula eletroquímica convencional de vidro com três eletrodos. O eletrodo de trabalho foi uma placa de platina de cerca de $0,3 \ cm^2$ de área geométrica com rugosidade de 1,2, que foi colocada em chama de butano por cerca de $30 \ s$ antes de entrar na célula. O eletrodo de referência utilizado, foi o RHE preparado no mesmo eletrólito, o qual foi utilizado para a caracterização do sistema. Uma folha de platina de área muito maior do que a do WE foi usada como contra eletrodo. As medições foram realizadas com um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 30. Todos os potenciais neste trabalho são comparados com o RHE. O eletrodo de referência foi colocado no mesmo compartimento da célula eletroquímica. Portanto, a célula pode ser considerada isotérmica, o que evita correções por termodifusão em experimentos em diferentes temperaturas. No entanto, uma correção por um fator de $0,84 \ mV \ K^{-1}$ deve ser feita nas medições experimentais para levar em conta o deslocamento potencial do RHE.

As soluções foram preparadas usando ácido sulfúrico (97,3%, J.T. Baker), sulfato de potássio (99,0%, Sigma-Aldrich), ácido fórmico (98%, Sigma-Aldrich) e água Milli-Q (18,2 *MΩ cm*). Antes de cada experimento, a solução foi purgada com argônio (99,996%, White Martins) por pelo menos 10 minutos. Após um tratamento eletroquímico por CV de pelo menos 1000 ciclos no eletrólito de suporte na faixa de potencial entre 0,05 e 1,40 V e uma velocidade de varredura de 1 V s⁻¹. Um CV a 0,05 V s⁻¹ foi realizado na mesma janela potencial para garantir a limpeza do sistema. Em seguida, o eletrodo foi colocado em uma solução contendo ácido fórmico além dos mesmos reagentes e *pH* idêntico do eletrólito de suporte. Outro CV a 0,05 V s⁻¹ foi realizado para verificar a reprodutibilidade das características do voltamograma na oxidação do ácido fórmico sobre platina antes de qualquer procedimento adicional.

4.1.2 Cronoamperometría

Um tipo de experimento típico para estudar o comportamento transiente de um sistema eletroquímico é a cronoamperometría, em que um passo de potencial é aplicado enquanto a corrente é medida ao longo do tempo. Um problema importante na simulação da cinética cronoamperométrica da FAEOR está associado à transferência de massa das espécies solúveis. Ao não incluir esses efeitos, *i.e.*, a difusão do ácido fórmico e íon formiato do seio da solução para a superfície do eletrodo, não somos capazes de determinar se a resposta cronoamperométrica no tempo está conseguindo simular o comportamento determinado pela cinética de reação das espécies adsorvidas ou está tentando se ajustar erroneamente ao comportamento sob condições de Cottrell. Como consequência, o valor dos parâmetros preditos pelo ajuste entre a corrente dada pelo modelo e a experimental possui uma grande incerteza, tornando a cronoamperometría uma técnica inadequada neste caso.

4.1.3 Voltametría linear

Experimentos voltamétricos, nos quais uma perturbação de voltagem linear é aplicada ao eletrodo de trabalho durante a medição da corrente através da célula eletroquímica, também foram testados. Exceto para experimentos com velocidade de varredura muito baixa,[147] esta técnica mantém o sistema longe do estado estacionário. Como no caso da cronoamperometría, a desvantagem é que o perfil voltamétrico experimental geralmente é fortemente influenciado pelo transporte de massa das espécies eletroativas solúveis. Embora, tentamos incluir os efeitos de difusão do ácido fórmico, que definem a concentração do ácido nas proximidades do eletrodo, a complexidade numérica aumenta-se muito quando se trata de um sistema de várias equações diferenciais parciais. Assim, simulando a voltametria de varredura linear da FAEOR sem incluir efeitos de difusão, *i.e.*, assumindo a mesma concentração de espécies solúveis a qualquer distância da superfície do eletrodo, obtemos picos muito mais estreitos do que os experimentais. Usando CV em complemento com técnicas galvanostáticas, conseguiu-se o ajuste dos parâmetros cinéticos relatados na Tabela 2, e os resultados da simulação da A Figura 7.

Tabela 2: Parâmetros cinéticos obtidos após o processo de ajuste dos resultados numéricos do modelo micro-cinético da FAOER.

φ ₁	φ 1	φ ₃	φ ₄	φ ₅	φ _5	φ 6	φ 7	${m eta}_5$	k 2
/ <i>V</i>	/V	/ <i>v</i>	/ V	/V	/V	/V	/V		/ s ⁻¹
-0,04	0,02	0,38	0,60	0,40	0,71	0,78	-0,40	0,65	1,1 <i>x</i> 10 ²

As condições iniciais para a simulação voltamétrica foram $\theta_{CO_L} [t \to 0] = 0.580$, o que implica $\theta_{CO_B} [t \to 0] = 0.299$, $\phi [t \to 0] = 0.05$, e igual a zero para as outras variáveis. Assim, estamos assumindo uma fração da cobertura superficial de 0,879 pelo monóxido de carbono adsorvido total no início da varredura de potencial. A comparação das coberturas das espécies intermediárias é apresentada na Figura 8.

Figura 7: Voltametria linear da FAEOR sobre platina: $C_{HCOOH} = 0,2 \text{ mol } l^{-1}$, pH = 1,0, velocidade de varredura = 50 mV s^{-1}. O experimento foi realizado em uma solução contendo $0,4 \text{ mol } l^{-1} K_2 S O_4 + 0,2 \text{ mol } l^{-1} HCOOH$ com pH = 1,02.



Fonte: Adaptação a partir de CALDERÓN-CÁRDENAS, A., 2021, p. 95.[29]

Dois picos de oxidação (I e II) aparecem ao longo da varredura desde 0,05 *V* até 1,20 *V vs.* RHE.[113,147] Ambos os picos têm uma importante contribuição da oxidação pela via direta, mas o pico II também tem uma pequena contribuição do processo de oxidação de CO_{ad} para a corrente total, que é inferior a 1% à temperatura ambiente.[78,80,85,88,92,102,107] Com relação à via do formiato, a contribuição para o processo geral de oxidação também é muito baixa. Portanto, quase toda a corrente faradaica observada durante a voltametria corresponde ao processo de oxidação pela via direta, que é quase o único processo observado entre 0,50 *V* e 0,70 V *vs.* RHE em

experimentos quase estacionários, *i.e.*, aqueles realizados em velocidades de varredura muito baixas.[147].

Figura 8: Cobertura dos adsorvatos durante a voltametria linear da FAEOR sobre platina: $C_{HCOOH} = 0.2 \text{ mol } l^{-1}$, pH = 1,0, *velocidade de varredura* = 50 mV s⁻¹. O experimento foi realizado em uma solução contendo $0.4 \text{ mol } l^{-1} K_2 SO_4 + 0.2 \text{ mol } l^{-1} HCOOH$ com pH = 1,02.



Fonte: Adaptação a partir de CALDERÓN-CÁRDENAS, A., 2021, p. 95.[29] e SAMJESKÉ, G., 2006, p. 16562.[77]

No entanto, em condições não estacionárias, como o experimento voltamétrico numa velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, a interação dos processos de adsorção/oxidação de CO_{ad} , $HCOO_B$, e OH_{ad} afeta o perfil voltamétrico.[77] Esse caso, a intensidade do pico I é diminuída pelo aumento da cobertura dos adsorvatos. Como Samjeské *et al*.[77] encontraram por ATR-SEIRAS, CO_{ad} adsorve-se em uma ampla faixa de potencial entre 0,00 V e 0,70 V vs. RHE, depois da qual a sua alta cobertura cai rapidamente para 0 devido à sua oxidação. Após a oxidação de CO_{ad} , sítios de platina livre tornam-se disponíveis e permitem o processo de oxidação direta, dando origem ao pico II.

Para o caso da FAEOR aqui apresentado, a comparação entre a simulação e o experimento de voltametria linear foi bastante satisfatória. Infelizmente, este não é o caso de outras reações eletrocatalíticas, como a reação de eletro-oxidação do metanol, que tem um maior número de intermediários e passos de reação, para os quais não existem dados experimentais sobre a evolução dinâmica da maioria das variáveis envolvidas na a reação. Além disso, as variações no perfil corrente-potencial-tempo nem sempre são suficientes para discriminar alterações na velocidade relativa das etapas elementares de reação. É assim que as reações de eletro-oxidação de diferentes compostos orgânicos, *e.g.* metanol, etanol e ácido fórmico, que têm mecanismos de reação irrefutavelmente diferentes sobre platina policristalina, exibem um perfil voltamétrico semelhante.[148]

4.1.4 Outras técnicas eletroquímicas

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) é uma técnica altamente versátil usada para a caracterização de muitos processos na interface eletrodo-eletrólito. Exploramos essa possibilidade de usar a EIS para a abordagem micro-cinética sem muito sucesso até agora. A principal dificuldade que enfrentamos ao simular experimentos EIS em reações com esquemas de reação complexos é a impossibilidade de manter simultaneamente uma relação linear entre a corrente faradaica de cada etapa de reação e o potencial do eletrodo. A condição de linearidade é um requisito fundamental para a aplicação da técnica. Em qualquer caso, mas principalmente naqueles em que a informação a ser comparada em uma única técnica eletroquímica se limita à variável elétrica do sistema, é ideal comparar os resultados de outras técnicas adicionais para complementar a análise e dar maior suporte ao modelo proposto. Um excelente complemento a este propósito na análise micro-cinética são os experimentos galvanostáticos sob condições que permitem oscilações temporais das variáveis do sistema como manifestação de instabilidades cinéticas longe do estado estacionário.

4.1.5 Experimentos galvanostáticos com resposta oscilatória

Em experimentos galvanostáticos, a corrente elétrica que flui através da célula eletroquímica é modulada enquanto a voltagem é entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é medida. Ao aplicar corrente elétrica em um sistema que apresenta características complexas, da FAEOR sobre como 0 caso platina,[21,51,80,125,149,150] aparecem efeitos que tendem а aumentar exponencialmente a voltagem da célula, enquanto outras variáveis respondem induzindo uma diminuição exponencial na mesma. Em condições específicas, esses efeitos surgem de forma coordenada, dando origem às manifestações dos fenômenos não-lineares. Segundo a natureza do sistema e de acordo com as condições paramétricas em que a dinâmica do experimento é realizada, alguns dos fenômenos não-lineares que podem ser observados são: aparecimento de vários estados estacionários possíveis aos quais o sistema pode acessar (multi-estabilidade), oscilações simples das variáveis envolvidas na dinâmica, oscilações mistas e até comportamento caótico.[151]

No caso específico de alguns sistemas eletrocatalíticos, processos que se opõem ao aumento da voltagem da célula quando a corrente é aumentada tem sido identificados.[148] A faixa de voltagem em que esta situação ocorre é chamada de região de resistência diferencial negativa (NDR, *Negative Differential*

Resistance).[51,152] No entanto, se esse comportamento não for evidente na resposta eletroquímica geral, *i.e.*, um coeficiente angular positivo é observado na curva de polarização *E vs. i,* a região é conhecida como resistência diferencial negativa oculta (H-NDR, Hidden Negative Differential Resistance).[51,152] Na eletro-oxidação de algumas moléculas orgânicas de baixa massa molar, essa particularidade costuma estar relacionada ao aumento da taxa de produção das espécies que recobrem a superfície eletroativa, dando origem a um ciclo de retroalimentação positivo. Isso significa que, no experimento galvanostático, um incremento do potencial causará auto-catalíticamente um aumento adicional do mesmo potencial. Neste processo, a água desempenha um papel significativo, pois sua adsorção torna-se mais forte com o aumento do potencial e maior quantidade de sítios ativos da superfície ativos são bloqueados, inibindo a reação global e induzindo o aumento do potencial adicional a fim de manter o nível de densidade de corrente.[153] O ciclo de retroalimentação negativo está associado ao processo de auto-inibição do potencial, no qual um incremento inicial do potencial conduz a reação entre as espécies adsorvidas na superfície e, portanto, uma diminuição da cobertura das espécies bloqueadoras produzirá uma diminuição posterior do potencial. Pelo menos, um processo de autocatálise e outro processo de auto-inibição atuando simultaneamente com um certo retardo são requisitos essenciais para observar o comportamento oscilatório.[50]

Visto que a origem das oscilações na FAEOR está relacionada à interação da produção/consumo das espécies que cobrem a superfície eletroativa, os padrões oscilatórios durante a dinâmica do sistema eletrocatalítico estão intimamente relacionados ao esquema de reação e à interação entre as variáveis, principalmente aqueles envolvidos nos ciclos de retroalimentação. Consequentemente, a frequência, amplitude e forma da oscilação são fortemente determinadas pela velocidade de cada uma dos passos da reação, sendo características sensíveis aos parâmetros eletrocinéticos associados aos coeficientes de velocidade.[84,98,110,123–125,154] Por exemplo, uma ampla faixa de frequências de oscilação, de 10^{-4} para ~ 17 *Hz*, tem sido

observada de acordo com a molécula sendo oxidada e os parâmetros experimentais.[55] Portanto, as oscilações também podem ser úteis na distinção entre possíveis mecanismos de reação, uma vez que poucos modelos podem representar as oscilações e menos ainda representam a dinâmica após a variação dos parâmetros experimentais.[55,148] A Figura 9 mostra o potencial do eletrodo durante os experimentos galvanostáticos e a simulação em condições semelhantes, usando os parâmetros cinéticos da Tabela 2.

Figura 9: Séries temporais do potencial do eletrodo de platina durante o experimento galvanostático da FAEOR: $C_{HCOOH} = 0.2 \ mol \ l^{-1}, pH = 1,0, j_{app} = 0.40 \ mA \ cm^{-2}$. O experimento foi realizado em uma solução contendo $0.4 \ mol \ l^{-1} \ K_2 SO_4 \ + \ 0.2 \ mol \ l^{-1} \ HCOOH \ com \ pH = 1,02.$



Fonte: Adaptação a partir de CALDERÓN-CÁRDENAS, A., 2021, p. 95.[29]

Um perfil típico é observado, em que cada ciclo é caracterizado inicialmente por um lento aumento do potencial seguido por um aumento rápido para um valor limite alto e depois uma queda repentina para um valor limite baixo. A diferença mais notável entre os resultados experimentais e simulados é a forma dos picos a potenciais maiores a 0.80 V vs. RHE. Em geral, essa diferença pode ser explicada considerando que com uma alta cobertura de superfície, as interações entre os adsorvatos não são desprezíveis e a abordagem de MFA não funciona bem,[118] o que torna os picos na simulação mais nítidos. No entanto, a semelhança dos resultados é bastante aceitável. A favor da comparação dos resultados em regime oscilatório, duas vantagens importantes devem ser destacadas: i) Como a dinâmica oscilatória da FAEOR está associada a um H-NDR que envolve principalmente as espécies adsorvidas, os efeitos de difusão do ácido fórmico do seio da solução para a superfície da platina, que não estão incluídos no modelo, não são decisivos para prever as características principais da resposta galvanostática; e ii) O comportamento oscilatório (longe do caos) após um período de indução, independe das condições iniciais das variáveis. Esta particularidade não existe nas técnicas eletroquímicas de cronoamperometría e voltametria em que a distribuição das espécies na superfície e o potencial inicial determinam o caminho a seguir na dinâmica até o estado estacionário.

As oscilações eletroquímicas na oxidação galvanostática do ácido fórmico foram explicadas precocemente em termos da adsorção e remoção oxidativa de CO_{ad} , que inibe e acelera, respectivamente, a via direta.[123] No entanto, os resultados simulados mostram que a cobertura de todos os adsorvatos oscila sincronizadamente com o potencial. Na Figura 10 pode-se ver que o lento aumento inicial do potencial está associado ao bloqueio dos sítios ativos da platina por $HCOO_B$ e CO_{ad} , mas outro aumento no potencial até o valor limite alto envolve as espécies oxigenadas OH_{ad} que bloqueiam os sítios ativos até *ca.* 0,85 *V vs.* RHE. Então, uma queda repentina retorna o potencial para o valor limite inferior quando θ_{OH} e θ_{HCOO_B} diminuem.[29] **Figura 10:** Simulação das séries temporais da cobertura dos adsorvatos durante o experimento galvanostático da FAEOR sobre platina: $C_{HCOOH} =$ 0,2 mol l^{-1} , pH = 1,0, $j_{app} = 0.40 \text{ mA cm}^{-2}$. O experimento foi realizado em uma solução contendo 0,4 mol $l^{-1} K_2 SO_4 + 0,2 \text{ mol } l^{-1} HCOOH$ com pH = 1,02.



Fonte: Adaptação a partir de CALDERÓN-CÁRDENAS, A., 2021, p. 95.[29]

Estes resultados são consistentes com experimentos usando ATR-FTIRS por Osawa *et al.*[77,78,80] e por Hartl *et al.*[16] Uma rápida remoção oxidativa de OH_{ad} em E(vs. RHE) > 0,80 V resulta em uma queda do potencial enquanto a cobertura de $HCOO_B$ diminui rapidamente e ocorre um pequeno aumento da cobertura de $HCOO_L$. Depois, a cobertura de $HCOO_B$ aumenta novamente enquanto CO_L recupera sua cobertura, primeiro rapidamente e depois gradualmente.[80] Assim, o potencial aumenta lentamente até que a cobertura do OH_{ad} dispara-se a cobertura do OH_{ad} e o E alcança seu valor máximo novamente, repetindo o ciclo. No geral, um acordo muito bom entre perfis simulados e experimentais foi fornecido, incluindo a cobertura de adsorvatos.[80] A Figura 11 mostra a interação da cobertura dos adsorvatos durante o experimento galvanostático. **Figura 11:** Interação da cobertura dos adsorvatos durante o experimento galvanostático de oxidação de ácido fórmico: $C_{HCOOH} = 0,2 \text{ mol } l^{-1}$, $pH = 1,0, j_{app} = 0.40 \text{ mA cm}^{-2}$.



Fonte: Adaptação a partir de CALDERÓN-CÁRDENAS, A., 2021, p. 96.[29]

4.2 PROCEDIMENTO SISTEMÁTICO PARA O AJUSTE DOS PARÂMETROS

Um procedimento iterativo envolvendo as etapas 2, 3 e 4 da abordagem microcinética proposta na Figura 2 pode ser repetido várias vezes até que alguns critérios de convergência sejam alcançados. Este procedimento iterativo não é uma tarefa fácil, devido ao acoplamento entre todos os passos da reação e, o que acarreta uma resposta não-linear da velocidade global de reação com cada parâmetro cinético. Além disso, dependendo do estado do sistema, a mudança de um parâmetro poderia afetar fortemente a velocidade de reação, enquanto no próximo estado o mesmo parâmetro poderia afetá-la levemente, ou mesmo desacelerar a reação global. Essas características não-lineares dificultam o ajuste dos parâmetros, aumentando muito o número de iterações necessárias e implicando na necessidade de implementação de algoritmos computacionais para auxiliar a minimização da diferença entre os resultados simulados e experimentais.[30,33,143–145]

Para determinar se um modelo cinético ou um determinado conjunto de parâmetros de teste pode-se reconciliar com observações experimentais, os resultados cinéticos podem ser comparados usando a soma dos quadrados dos resíduos ξ :[143]

$$\xi = \frac{1}{n} \sum_{p}^{n} (y_{exp,p} - y_{sim,p})^2$$
(26)

 $y_{exp,p}$ é o ponto p de um conjunto de n dados experimentais, e.g. o valor ϕ num tempo específico e $y_{sim,p}$ é o valor do fator de resposta, *i.e.*, o valor da mesma variável, mas determinado na simulação. Outros exemplos de fatores de resposta dinâmica são as coberturas de superfície, densidade de corrente, energia de ativação aparente e qualquer outro fator que represente a cinética geral, de acordo com o tipo de experimento realizado.

Para a minimização da soma dos quadrados dos resíduos, o procedimento iterativo foi auxiliado por algoritmos numéricos para otimização não-linear, incorporados no Software Mathematica.[138]. Em especial, foram utilizados os métodos de busca direta Nelder-Mead e Evolução diferencial. Esses algoritmos são geralmente mais caros computacionalmente e tendem a convergir mais lentamente do que os métodos baseados em gradiente, mas podem ser mais tolerantes às restrições e à presença de ruído na função a minimizar.[138] Aqueles algoritmos foram usados em combinação com mudanças manuais nos parâmetros cinéticos até que nenhuma melhoria adicional fosse observada. Vale ressaltar que este trabalho abre uma perspectiva para uma futura implementação de metodologias baseadas em aprendizado de máquina em eletrocatálise, o que poderia contribuir muito para a criação de um procedimento mais autônomo para esta parte do fluxograma microcinético.

4.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Na busca por uma metodologia para estimar o grau de incerteza dos parâmetros cinéticos ϕ_m , foi proposta e avaliada uma análise de sensibilidade. Em linhas gerais, a metodologia pode-se descrever como segue: Primeiro, é necessário sobrepor previamente um ciclo de cada conjunto de dados (experimental e simulado). Os dados simulados podem ser deslocados no eixo do tempo para localizar um dos picos da oscilação em fase e atingir a correlação cruzada máxima entre eles, *cf.* Figure 12.







Então, é calculada a soma dos quadrados dos resíduos como foi definido na equação 26. O processo de cálculo da ξ , na faixa de tempo que corresponde com um período oscilatório, é repetido em diferentes valores de ϕ_m , acima e abaixo do valor inicial dado para aquele parâmetro, e determinando-se as diferenças $\Delta \xi_{\phi_m}$ e $\Delta \phi_m$. Por meio de uma interpolação da curva de $\Delta \xi_{\phi_m}$ vs. $\Delta \phi_m$, é encontrado o menor valor de $\Delta \phi_m$ que atinge uma diferenças $\Delta \xi_{\phi_m}$ do 10%, em relação ao valor inicial de ξ . Este valor, denotado aqui como $\Delta \phi_m^*$, pode ser usado como uma medida do grau de incerteza do parâmetro em questão. Deve ser esclarecido que, a diferença percentual de 10% é arbitrária e pode ser especificada em um valor diferente de acordo com a tolerância a especificar pelo experimentador.

Posteriormente, definimos as sensibilidades do parâmetro ϕ_m como:

$$s_{\phi_m} \equiv \frac{\Delta \xi_{\phi_m^*}}{\Delta \phi_m^*} \tag{27}$$

Em que, $\Delta \phi_m^*$ é a mínima variação ϕ_m que atinge uma diferença do 10% no valor de ξ . Esta diferença no valor de ξ é denotada como $\Delta \xi_{\phi_m^*}$. Os valores de sensibilidade calculados para cada um dos parâmetros cinéticos dão uma estimativa de quanto variam os perfis oscilatórios devido às mudanças no ϕ_m , que por sua vez afeta a velocidade de cada passo de reação. A Tabela 3 mostra os valores determinados para cada parâmetro com o número certo de dígitos significativos, o valor da incerteza estimada e a sensibilidade calculada usando a equação 27. Os valores de sensibilidade mostram claramente que não todos os parâmetros eletrocinéticos afetam as oscilações na mesma magnitude. Assim, $\phi_{-1} e \phi_3$ parecem não contribuir significativamente para a resposta eletroquímica oscilatória. Ao contrário, pequenas variações nos parâmetros ϕ_7 , ϕ_4 , $\phi_5 e \phi_6$, que têm maior sensibilidade, produzem mudanças significativas.

Como mencionado acima, a reação *r*.7 tem a maior contribuição para a densidade de corrente faradaica na FAEOR. Portanto, o alto valor de sensibilidade para ϕ_7 pode ser explicado pela forte relação entre *j* e *E* por meio desse passo de

reação, o que contribui para a origem dos ciclos de retroalimentação que produzem as oscilações.

Tabela 3: Estimativa de incerteza e sensibilidade para os parâmetros usados nas simulações micro-cinéticas da FAEOR.

Parâmetros	Valor	Incerteza	Sensibilidade
ϕ_1	-0,040	0,0084	0,021
ϕ_{-1}	0,0	0,4 ₀	0,000
ϕ_3	0,38	0,01 ₉	0,011
ϕ_4	0,600	0,002 ₉	0,073
ϕ_5	0,400	0,003 ₉	0,055
ϕ_{-5}	0,710	0,006 ₄	0,034
ϕ_6	0,780	0,004 ₇	0,046
ϕ_7	-0,400	0,001 ₆	0,13

CAPÍTULO 5: ANÁLISE DA EVOLUÇÃO DINÁMICA DA FAEOR SOBRE PLATINA ATRAVÉS DE DIAGRAMAS DE ISOPICO

Nos capítulos anteriores, mostramos como construir um modelo micro-cinético de uma reação eletrocatalítica. Uma vez que o modelo é validado, ele pode ser usado, dentro de suas limitações, para prever a resposta cinética do sistema em condições que não são fáceis de modular experimentalmente. Neste capítulo, algumas previsões da evolução dinâmica deste sistema serão feitas através de diagramas de fase de alta resolução, construídos em parceria de nosso grupo de pesquisa com uma equipe da Universidade de Lisboa e do Instituto Max-Planck para a Física de Sistemas Complexos, em Dresden, Alemanha.[39] Estes diagramas exibem seções paramétricas 2D, discriminando simultaneamente regiões com diferentes tipos de comportamentos periódicos ou regiões onde há comportamento caótico.[151] Além disso, fornece uma representação cartográfica detalhada do número de picos por período de oscilação periódica, razão pela qual também são chamados de Diagramas de Isopico.[151,155– 160] Esses diagramas apresentam uma ferramenta poderosa para o estudo de sistemas não-lineares, pois permitem a identificação de condutas não-lineares emergentes e revelam a estrutura fina dentro da região oscilatória, o que a sua vez permite classificar a dinâmica em um contexto mais amplo.

Dois conjuntos de condições paramétricas foram testados: i) sob o controle da densidade de corrente *j* e de ϕ_5 , em experimentos galvanostáticos; e ii) sob o controle de uma resistência elétrica externa R_{ext} conectada entre o terminal do WE e o potenciostato, e o potencial do eletrodo *E*, em experimentos potenciostáticos. Em relação ao primeiro caso, a densidade de corrente foi escolhida por ser um parâmetro facilmente controlável com um equipamento galvanostático e, portanto, um parâmetro óbvio a ser explorado. Outro parâmetro escolhido é o termo ϕ_5 , que permite modular a velocidade intrínseca de formação de CO_{ad} . A escolha de ϕ_5 é justificada pelo papel principal de θ_{CO_L} no ciclo de retroalimentação positivo associado à H-NDR.

Nos experimentos potenciostáticos, o controle paramétrico pela *j* é substituído pela resistência externa R_{ext} conectada em série ao eletrodo de trabalho na célula eletroquímica, nos quais a equação 25 deve ser modificada por:

$$E(vs. RHE) = \phi + j A (R_s + R_{ext})$$
⁽²⁸⁾

Portanto, a resistência elétrica do sistema é um parâmetro que desempenha um papel decisivo, pois dá liberdade para que o potencial interfacial ϕ mude com o tempo enquanto o *E* aplicado mantém-se constante. Uma análise de estabilidade, através de um tratamento perturbativo,[152] mostra que além da existência da NDR, *i.e.*, $Z_F < 0$ (*cf.* Figura 6), outra condição para induzir auto-catálise no sistema é que ($R_s + R_{ext}$) > $|Z_F|$. Por tanto, para que as oscilações de corrente acontecer, a R_{ext} deve ser o suficientemente grande ao fim de conseguir a bifurcação do sistema.[50] O termo 'bifurcação' refere-se ao ponto definido pelos parâmetros do sistema no qual ocorre uma mudança na estabilidade dos pontos estacionários observando-se uma transição da conduta dinâmica. Portanto, no caso potenciostático, os diagramas de isopico foram construídos para representar o espaço de parâmetros $E(vs. RHE) \times R_{ext}$

5.1 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL PARA OBTENÇÃO DOS DIAGRAMAS DE ISOPICO

A janela paramétrica de interesse é discretizada em uma grade *N x N* de pontos igualmente espaceados. Então, para cada ponto da grade, as equações de movimento (equações 14-28) são integradas numericamente usando o algoritmo padrão de Runge-Kutta de quarta ordem com intervalo de tempo fixo de $h = 5 x 10^{-5}$. Para simplificar, as integrações são sempre iniciadas a partir da mesma condição inicial $\theta_{HCOO_B} = \theta_{HCOO_L} = \theta_{CO_L} = \theta_{OH} = \phi = 0,00$. Os primeiros 30 *x*10⁶ passos de integração são descartados considerando o tempo de indução necessário até atingir oscilações regulares. Em seguida, para calcular os diagramas de isopico, as integrações são continuadas por 30 *x*10⁶ passos de tempo adicionais enquanto registra-se os máximos

e mínimos das cinco variáveis. Em alguns casos, para obter diagramas limpos, foi necessário aumentar os tempos de integração a partir do valor de referência acima. A partir de tais registros de máximos e mínimos, é possível determinar para cada ponto paramétrico se as oscilações são regulares ou não.[161]

Todos os diagramas de fase abaixo usam 17 cores para representar o número de picos por período oscilatório, conforme indicado pelas barras coloridas nas figuras. Oscilações que contêm mais de 17 picos por período são plotadas reciclando o módulo das 17 cores básicas. Preto é usado para representar a falta de periodicidade numericamente detectável para um determinado passo de integração. Enquanto o branco é usado para representar coletivamente soluções divergentes ou indefinidas.

5.2 SÉRIES TEMPORAIS DAS CINCO VARIÁVEIS DO SISTEMA

A Figura 13 compara as séries temporais para as cinco variáveis geradas pelo modelo galvanostático e o modelo potenciostático. Os parâmetros utilizados para gerar tais séries foram escolhidos arbitrariamente de forma que apresentem estruturas semelhantes entre elas. Na Figura 13 pode-se ver que, embora o número de picos por período possa facilmente ser contado nos painéis de θ_{HCOO_L} , θ_{OH} e ϕ , este não é o caso para θ_{HCOO_B} e θ_{CO_L} . Para essas duas últimas variáveis, os picos são bastante pequenos nessas escalas e confinados a intervalos estreitos, e podem atingir valores tão pequenos quanto 1×10^{-4} . No entanto, o número de picos pode-se reconhecer simplesmente ampliando os segmentos adequados dos sinais periódicos (não mostrados aqui). Na Figura 13, as setas indicam a localização desses picos pequenos. É importante notar que essas pequenas variações na cobertura da superfície por espécies químicas adsorvidas só são acessíveis por meio da modelagem do processo dinâmico. Experimentalmente, a resolução atual dos padrões oscilatórios das coberturas das espécies adsorvidas não consegue distinguir essas pequenas variações. Em contraste, o potencial do eletrodo ϕ pode sim ser medido com boa precisão.

Figura 13: Comparação das series temporais e número de picos por período oscilatório. Coluna da esquerda: Modo galvanostático com $j = 0,0003 \ mA \ cm^{-2}$ e $\phi_5 = 0,47$. Coluna da direita: Modo potenciostático com $E = 0,836 \ V \ e \ R_{ext} = 1750 \ \Omega$.



Fonte: Adaptação a partir de FREIRE, J. G., 2020, p. 1081.[39]

5.3 CONTROLE GALVANOSTÁTICO E DE ϕ_5

A Figura 13 mostra claramente que a sensibilidade para contar o número de picos por período é diferente em cada variável. Portanto, é natural perguntar se os
diagramas de fase derivados de tais séries temporais serão semelhantes. Uma resposta a essa pergunta é fornecida pelos cinco painéis na linha superior da Figura 14, que mostram regiões paramétricas centradas em torno dos valores experimentais estudados no capítulo anterior.

Figura 14: Diagramas de fase obtidos pela contagem de picos das cinco variáveis sob controle $j x \phi_5$. A segunda, terceira e quarta linhas mostram ampliações das regiões nas caixas da primeira linha para três tempos de indução diferentes: 30 $x10^6$, 60 $x10^6$, 120 $x10^6$ passos de integração.



Fonte: Adaptação a partir de FREIRE, J. G., 2020, p. 1082.[39]

Esses cinco painéis mostram que, de fato, os diagramas obtidos pela contagem de picos em θ_{HCOO_L} , θ_{OH} e ϕ mostram maiores semelhanças do que os correspondentes obtidos dos picos em θ_{HCOO_B} e θ_{CO_L} . A segunda linha a partir do topo da Figure 14 mostra ampliações dos detalhes contidos nas caixas retangulares vistas nos painéis da linha superior. Enquanto os diagramas de fase para θ_{HCOO_L} , θ_{OH} e ϕ contêm listras de uma única cor e em maior densidade, os diagramas para θ_{HCOO_B} e θ_{CO_L} mostram listras alternadas.

A segunda, terceira e quarta linha dos diagramas de fase da Figura 14 mostram ampliações das caixas da linha superior obtidas pela contagem de picos das variáveis após a remoção de tempo de indução de 30 $x10^6$, 60 $x10^6$ e 120 $x10^6$ passos de integração, respectivamente. Basicamente, cada diagrama pode ser classificado em três regiões paramétricas exibindo diferentes comportamentos. Primeiro, para valores altos de ϕ_5 e *j*, o modelo galvanostático exibe soluções divergentes. Em segundo lugar, para valores altos de ϕ_5 e valores baixos de *j* vê-se uma fase preta, indicando que embora as soluções numéricas não divergem nesta região carece de qualquer periodicidade numericamente detectável. Terceiro, entre as duas fases acima, encontra-se uma ampla região caracterizada por um grande número de listras coloridas, indicando a presença de oscilações periódicas estáveis contendo um número aparentemente ilimitado de picos (máximos locais).

Na região de oscilações periódicas, observe que as cores diferentes do azul correspondem a oscilações em modo misto, cuja existência pode ser explicada pelas ações de ao menos dois tipos de osciladores com frequências diferentes. Neste caso, um oscilador será entendido como o conjunto de processos que conformam o ciclo de realimentação positiva acoplado ao respectivo ciclo de realimentação negativo, que, atuando de forma coordenada, oferece condições para observar oscilações das variáveis do sistema. Um dos osciladores neste sistema corresponde ao mesmo oscilador que atua como protagonista nas oscilações do período-1 (regiões em azul). O ciclo de retroalimentação positivo pode ser atribuído ao processo no qual um aumento no potencial desde 0.56 *V vs.* RHE acelera a produção de θ_{OH} , que bloqueia os sítios ativos e causa um aumento adicional do potencial do eletrodo. Quando o potencial atinge o valor limite alto (em torno de 0,85 *V vs.* RHE), θ_{OH} diminui, liberando sítios ativos, e assim, o potencial diminui a fim de manter o nível de densidade de corrente estabelecido no experimento. Este processo corresponde com o ciclo de retroalimentação negativo. A participação do θ_{OH} neste oscilador foi evidenciada pelos picos de maior frequência, os quais tem grande amplitude para θ_{OH} (*cf.* Figura 13).

O segundo oscilador envolve principalmente as variáveis θ_{HCOO_B} e θ_{CO_L} . Neste caso, o ciclo de retroalimentação positivo pode ser racionalizado da seguinte forma: um aumento do potencial do eletrodo acelera a produção de θ_{HCOO_B} , o que acelera também a velocidade de formação de θ_{HCOO_L} , e incrementa a cobertura de CO_{ad} (reações *r.1, r.2,* e *r.4,* respectivamente). Essas espécies bloqueiam os sítios ativos na superfície e, para manter o nível de densidade de corrente, ocorre um novo aumento de potencial. Então, o ciclo de retroalimentação negative ocorre quando a oxidação de CO_L em altos potenciais libera sítios ativos de superfície, e uma vez que os sítios ativos estão disponíveis, as velocidades de oxidação aumentam e o potencial diminui. Portanto, as amplitudes das oscilações de θ_{HCOO_B} e θ_{CO_L} parecem determinadas pelo oscilador de frequência mais baixa.

Neste contexto, o oscilador de frequência mais baixa determina o período de oscilação, enquanto o oscilador de frequência mais alta fornece o número de picos computados para os diagramas de fase. Portanto, à luz desta interpretação, é de se esperar que os diagramas de isopico para θ_{HCOO_B} e θ_{CO_L} sejam semelhantes entre si, e diferentes daqueles para θ_{OH} . Já θ_{HCOO_L} e ϕ , são afetados significativamente pelas mudanças nas demais variáveis, respondendo ao comportamento de ambos osciladores. Mas, o número de picos contados a partir dessas variáveis deve corresponder ao número de picos produzidos pelo oscilador de frequência mais alta.

Assim, o número de picos para θ_{HCOO_B} e ϕ é próximo ao número de picos contados para a variável θ_{OH} , o que explica a semelhança entre esses diagramas.

Enquanto à região preta nestes diagramas de fase, é de esperar-se o comportamento característico de oscilações caóticas. No entanto, este não é o caso em nosso sistema, como é demonstrado comparando as fases pretas vistas nas três linhas inferiores da Figura 14. O tamanho destas fases diminui continuamente quando o tempo de indução removido é maior. Essa tendência indica que, ao invés do caos, a fase preta apenas registra regiões de parâmetros que requerem a remoção de transientes consideravelmente mais longos antes de finalmente revelar que eles correspondem a oscilações periódicas. Assim, oscilações caóticas nunca foram observadas em nossas simulações. A Figura 15(a) mostra uma ampliação de essencialmente a mesma caixa mostrada na linha superior da Figura 14, obtida pela contagem de picos da variável θ_{HCOO_L} . A Figure 15(b) mostra uma ampliação da caixa da Figura 15(a), que contém uma sequência de pontos c_i . Enquanto, o diagrama na Figura 15(c) mostra a mesma janela de parâmetros ilustrada na Figura 15(a) mas exibindo uma variação contínua de cores correspondentes ao período das oscilações de θ_{HCOO_L} a fim de mostrar o aumento bastante rápido do período em direção ao limite com a fase preta. Como já mencionado, a transição para a fase preta está simplesmente apontando um aumento no número de picos por período e uma diminuição de suas amplitudes.

A Figura 15 também mostra as séries temporais típicas observadas ao aumentar o valor de ϕ_5 enquanto mantém *j* constante, as quais correspondem às sequências verticais de pontos c_i . Essas séries de tempo tornam claro o significado das listras na Figura 15(a): conforme ϕ_5 aumenta, há uma complexificação suave e regular da série de tempo por meio da aquisição de mais e mais picos. A reciclagem das 17 cores usados parece indicar que o número de picos pode continuar a aumentar continuamente sem limites. Portanto, se a velocidade média de formação de CO_{ad} na superfície eletrocatalítica diminuir, então a frequência da oscilação aumenta e, consequentemente, um maior número de picos é obtido.

Figura 15: Complexificação sistemática do padrão das oscilações de θ_{HCOO_L} sob controle *j x* ϕ_5 . (a) Diagramas de isopico. (b) Ampliação da caixa em (a). (c) Diagrama exibindo a variação contínua do período. Abaixo dos painéis (a)-(c): Gráficos da evolução temporal de θ_{HCOO_L} para os pontos marcados como c_i ao longo da vertical *j* = 0.0004 *mA* cm⁻².



Fonte: Adaptação a partir de FREIRE, J. G., 2020, p. 1083.[39]

Em seguida, investigamos o que acontece ao calcular diagramas de fase usando uma variável diferente de θ_{HCOO_L} . A Figura 16 reproduz o mesmo experimento numérico usado para obter a Figura 15, mas agora com base em ϕ .

Figura 16: Complexificação sistemática do padrão das oscilações de ϕ sob controle *j* x ϕ_5 . (a) Diagramas de isopico. (b) Ampliação da caixa em (a). (c) Diagrama exibindo a variação contínua do período. Abaixo dos painéis (a)-(c): Gráficos da evolução temporal de ϕ para os pontos marcados como d_i ao longo da vertical *j* = 0.0004 *mA* cm⁻².



Fonte: Adaptação a partir de FREIRE, J. G., 2020, p. 1084.[39]

Uma comparação superficial entre os diagramas de fase nas Figuras 15 e 16 pode dar a impressão de que todos os três diagramas coincidem. No entanto, um olhar mais atento mostra que existem algumas diferenças entre eles. Por exemplo, a fase divergente na Figura 16 conecta-se diretamente à fase azul de um pico, não exibindo a fase de dois pontos que está em meio dessas fases na Figura 15. Além disso, embora as Figuras 15(b) e 16(b) exibam a mesma janela paramétrica, seu conteúdo interno é ligeiramente diferente. Como consequência, na Figura 16 consideramos uma série d_i de pontos, distintos de c_i . A Figura 16 contém setas que indicam a localização de picos muito pequenos. Conforme ilustrado por esta sequência de séries temporais, as setas também indicam onde novos picos são adicionados aos padrões oscilatórios quando ϕ_5 aumenta. Portanto, deve-se notar nesta análise que embora as fases de estabilidade coincidam razoavelmente em uma ampla janela de parâmetros, θ_{HCOOL} e ϕ têm padrões das séries temporais muito diferentes.

A Figura 17 compara as séries temporais de θ_{HCOO_L} e ϕ para os pontos i_i representados nas Figuras 15 e 16. Esta figura mostra claramente que, conforme ϕ_5 cresce, θ_{HCOO_L} desenvolve mais e mais picos de baixa amplitude dentro de um período. Da mesma forma, a diferença entre os picos adjacentes em um período de oscilação de θ_{HCOO_L} torna-se cada vez menor para valores crescentes de ϕ_5 . Conforme o tempo passa, os picos ficam cada vez mais distantes. No final deste crescimento, um novo pico emerge no local indicado pela seta em cada painel. Assim, as oscilações sustentadas registradas para θ_{HCOO_L} e ϕ exibem a mesma evolução dinâmica regular como uma função de ϕ_5 e *j*. Claro, de acordo com dois grupos de comportamentos discutidos em conexão com a Figura 14, esperamos que a dinâmica descrita em detalhes para ϕ seja semelhante a θ_{OH} .

Figura 17: Aumento monótono do número de picos nas oscilações sustentadas de θ_{HCOO_L} e ϕ registrado nos pontos i_1, \dots, i_6 ao aumentar ϕ_5 para $j = 0.0002 \ mA \ cm^{-2}$.



Fonte: Adaptação a partir de FREIRE, J. G., 2020, p. 1085.[39]

5.4 CONTROLE POTENCIOSTÁTICO E DE Rext

Até agora, discutimos apenas o modelo galvanostático. Agora relatamos os diagramas de fase obtidos para o modelo potenciostático. Semelhante à Figura 14, Figura 18 compara diagramas de isopico obtidos pela contagem de picos para as cinco variáveis do modelo, mas agora sob controle paramétrico de $E x R_{ext}$. Todas as integrações partem das mesmas condições iniciais $\theta_{HCOO_B} = 0,05$, $\theta_{HCOO_L} = 0,00$, $\theta_{CO_L} = 0,64$, $\theta_{OH} = 0,00$, $\phi = 0,00$. Para o modelo potenciostático, o passo de integração usado é $h = 1 x 10^{-5}$, cinco vezes menor que o usado para o modelo

galvanostático. Como não é difícil de ver, ambos os modelos produzem diagramas de fase, que concordam amplamente. Além disso, quanto ao modelo galvanostático, a Figure 18 mostra que as fases pretas do modelo potenciostático diminuem sistematicamente em tamanho à medida que o tempo transiente aumenta. Isso indica que, aqui também, nenhuma oscilação caótica está presente no sistema.

Figura 18: Diagramas de fase obtidos pela contagem de picos das cinco variáveis sob controle $E \ x R_{ext}$. A primeira, segunda e terceira linhas correspondem a três tempos de indução: $30 \ x 10^6$, $60 \ x 10^6$, $180 \ x 10^6$ passos de integração, respectivamente.



Fonte: Adaptação a partir de FREIRE, J. G., 2020, p. 1087.[39]

A Figura 19 ilustra as listras observadas para o modelo potenciostático ao contar picos de θ_{HCOO_L} em $R_{ext} = 1750 \Omega$ e em diferentes valores menores de E = 0,775 V,

0,797 *V*, 0,822 *V*, 0,836 *V*, 0,860 *V* e 0,900 *V vs.* RHE. A organização é paralela àquela encontrada na Figura 15 para o modelo galvanostático. Notavelmente, as séries temporais obtidas para o modelo potenciostático também parecem bastante semelhantes às correspondentes na Figure 15. Isso parece indicar que, pelo menos nesta região de parâmetros de controle, a dinâmica de ambos os modelos é a mesma.

Figura 19: Complexificação sistemática do padrão das oscilações de θ_{HCOO_L} sob controle *E x R_{ext}*. (a) Diagramas de isopico. (b) Diagrama exibindo a variação contínua do período. Abaixo dos painéis (a)-(b): Gráficos da evolução temporal de θ_{HCOO_L} para os pontos marcados ao longo da horizontal $R_{ext} = 1750 \Omega$. Tempo de indução: 180 x10⁶ passos de integração.



Fonte: Adaptação a partir de FREIRE, J. G., 2020, p. 1088.[39]

CAPÍTULO 6: EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A FAEOR E ENERGIAS DE ATIVAÇÃO

A energia de ativação é um fator muito importante nos estudos de cinética química e catálise pois caracteriza a variação da velocidade de reação com a temperatura e permite comparar a atividade intrínseca de catalisadores nos processos químicos elementares. No entanto, em reações de múltiplos passos, a energia de ativação global geralmente entra em conflito com esta última interpretação porque pode haver várias RDS em que o catalisador atua de forma diferente.[46,162,163] Complicações adicionais surgem quando fenômenos não-lineares estão presentes na dinâmica da reação, como o caso da FAEOR sobre platina.[55,164] Neste sentido, as coberturas das espécies adsorvidas sobre a superfície do catalizador, e outros fatores não controlados, afeitam a determinação da energia de ativação global, razão pela qual é comumente referida como energia de ativação aparente (E_{app}).

Este capítulo apresenta os resultados da aplicação da abordagem micro-cinética na determinação das energias de ativação dos passos individuais de reação da FAEOR $(E_{a,\pm m})$, de forma que seja possível analisar o efeito da temperatura na cinética da reação em uma maneira muito mais detalhada em comparação com a análise usando energia de ativação aparente. Este estudo permite determinar o gargalo que limita a velocidade de reação global a partir de uma abordagem (semi)quantitativa, que é essencial para previsões acessíveis do desempenho catalítico e por sua vez permite melhores abordagens para o *design* racional de catalisadores e otimização das condições experimentais.

Por outro lado, a análise micro-cinética aqui realizada também conseguiu aprofundar o efeito que a temperatura tem sobre a frequência de oscilação em experimentos galvanostáticos. Nesse contexto, cabe mencionar que as reações químicas oscilantes tem sido racionalizadas em termos de uma série de explosões de reação auto-catalítica que ocorrem com uma certa frequência.[165] Essa consideração torna possível tratar as oscilações químicas como uma reação monomolecular na qual a frequência, ω , pode ser usada como um coeficiente de velocidade de primeira ordem,[165] associada com uma energia de ativação oscilatória definida assim:

$$E_{osc}^{\#} = R T^2 \frac{d \ln \omega}{dT}$$
(29)

Nesse sentido, se a energia de ativação oscilatória for positiva, é esperado que um aumento de temperatura aumente a frequência de oscilação. No entanto, em alguns osciladores químicos e biológicos, ocorre um fenômeno conhecido como compensação de temperatura, [166–168] no qual a frequência de oscilação permanece quase inalterada por mudanças de temperatura em um determinado intervalo, *e.g.* em muitos ritmos circadianos. Ruoff [166–168] sugeriu que a compensação de temperatura em osciladores químicos ocorre porque a velocidade de um conjunto de passos de reação afeta negativamente a frequência do oscilador ao se opor aos passos de reação que favorecem seu aumento. Outro fenômeno que pode ser explicado pelo mesmo raciocínio é a sobrecompensação, caracterizado por a diminuição da frequência de oscilação pelo aumento da temperatura. Assim, de acordo com o grupo de passos de reação dominantes, podem ser observada a não compensação, compensação ou sobrecompensação por temperatura, mas a identificação e classificação desses conjuntos de reações demandaram esforços experimentais que requerem complementação do ponto de vista teórico.[164,169,170] Este é o foco da secção 6.3 deste capítulo voltado para a FAEOR.

6.1 COEFICIENTES DE VELOCIDADE E DEPENDENÇA DA TEMPERATURA

Para fins desta análise, os parâmetros eletrocinéticos $\phi_{\pm m}$, definidos na seção 3.1.3 (equações 21 e 22), devem expressar explicitamente a dependência com a temperatura. Portanto, os coeficientes de velocidade sob condições padrão devem ser formulados de acordo com as seguintes equações:[171]

$$k_{+m}^{0}[T] = A_{+m} Exp\left[-\frac{\Delta G_{\phi=0,+m}^{\#} - \beta_m F \phi_m^{0}}{R T}\right]$$
(30)

$$k_{-m}^{0}[T] = A_{-m} Exp\left[\frac{\Delta G_{\phi=0,-m}^{\#} - (1 - \beta_m) F \phi_m^{0}}{R T}\right]$$
(31)

 $A_{\pm m}$ é o fator pré-exponencial do passo de reação $\pm m$, assumido como independente da temperatura, e $\Delta G_{\phi=0,\pm m}^{\#}$ é a energia de ativação química de Gibbs, *i.e.*, parte da energia de ativação eletroquímica de Gibbs que é independente de ϕ na interface eletrodo-solução [171]

Assim, as Equações 30 e 31 podem ser usadas em 21 y 22, respectivamente, para a formulação de $\phi_{\pm m}[T]$:

$$\phi_{+m}[T] = \frac{\Delta G^{\#}_{\phi=0,+m}}{\beta_m F} - \left(\frac{R \ln A_{+m}}{\beta_m F}\right)T$$
(32)

$$\phi_{-m}[T] = -\frac{\Delta G_{\phi=0,-m}^{\#}}{(1-\beta_m) F} + \left(\frac{R \ln A_{-m}}{(1-\beta_m) F}\right) T$$
(33)

Ao inserir as equações 32 e 33 nos coeficientes de velocidade previamente definidos (equações 23 e 24), eles agora são dados explicitamente em termos do potencial de eletrodo e a temperatura:

$$k_{+m}[\phi, T] = Exp\left[\frac{\beta_m F}{R T} \left(\phi - \frac{\Delta G_{\phi=0,m}^{\#}}{\beta_m F} + \left(\frac{R \ln A_m}{\beta_m F}\right)T\right)\right]$$
(34)

$$k_{-m}[\phi, T] = Exp\left[-\frac{(1-\beta_m) F}{R T} \left(\phi + \frac{\Delta G_{\phi=0,-m}^{\#}}{(1-\beta_m) F} - \left[\frac{R \ln A_{-m}}{(1-\beta_m) F}\right] T\right)\right]$$
(35)

Assim, variações dos parâmetros eletrocinéticos $\phi_{\pm m}$ do modelo micro-cinético para a FAEOR, foram testadas até reproduzir simultaneamente as varreduras de voltagem de experimentos voltamétricos em diferentes temperaturas, na faixa entre 25 e 40 °*C*. Cada variação dos parâmetros a serem testados produz um conjunto de parâmetros para cada temperatura, que foi obtido de acordo com o ajuste iterativo descrito no Capítulo 4. Assim, considera-se que os possíveis efeitos da temperatura na cinética dos processos eletroquímicos são devidos principalmente às variações nos valores dos coeficientes de velocidade de cada passo de reação, desconsiderando possíveis efeitos de difusão do ácido fórmico ou íon formiato. Para uma comparação adequada dos resultados experimentais com os resultados numéricos, o potencial do eletrodo de referência foi corrigido por um fator de 0,84 *mV K*⁻¹ para considerar o deslocamento do potencial por temperatura.[172] A Figura 20 mostra a comparação dos perfis voltamétricos e os valores para $\phi_{\pm m}$ obtidos são relatados na Tabela 4.

Figura 20: Varredura voltamétrica da FAEOR sobre platina. (a) Simulação numérica. (b) Experimental. $C_{HCOOH} = 0.2 \ mol \ l^{-1}$, pH = 1,0, *velocidade de varredura* = 50 mV s⁻¹. O experimento foi realizado em uma solução contendo $0,4 \ mol \ l^{-1} K_2 SO_4 + 0,2 \ mol \ l^{-1} HCOOH$ com pH = 1,02.



Fonte: Adaptação a partir de CALDERÓN-CÁRDENAS, A., 2020, p. S1.[38]

Т /°С	φ ₁ / <i>v</i>	φ 1 / <i>V</i>	φ ₃ / V	φ ₄ / V	φ 5 /V	φ 5 /V	φ ₆ /v	φ ₇ / v	k ₂ / s ⁻¹
25	-0,04	0,02	0,38	0,60	0,40	0,71	0,78	-0,40	1,1 <i>x</i> 10 ²
30	-0,06	0,04	0,36	0,61	0,37	0,76	0,75	-0,44	$1,5x10^2$
35	-0,08	0,06	0,33	0,63	0,34	0,82	0,73	-0,49	2,1 <i>x</i> 10 ²
40	-0,10	0,08	0,31	0,64	0,31	0,87	0,70	-0,53	$2,9x10^2$

Tabela 4: Parâmetros cinéticos ajustados para reproduzir a resposta experimental na varredura voltamétrica da FAEOR.

A dependência linear de $\phi_{\pm m}$ com a temperatura, antecipada nas equações 32 e 33, pode ser simplificada para:

$$\phi_{+m}[T] = a_{+m} - b_{+m}T \tag{36}$$

$$\phi_{-m}[T] = -a_{-m} + b_{-m}T \tag{37}$$

Assim, os dados apresentados na tabela 4 podem ser expressos em termos das seguintes equações lineares:

$$\phi_{1}[T] = 1.15 - 0.004 T$$

$$\phi_{-1}[T] = -1.17 + 0.004 T$$

$$\phi_{3}[T] = 1.87 - 0.005 T$$

$$\phi_{4}[T] = -0.29 + 0.003 T$$

$$\phi_{5}[T] = 2.19 - 0.006 T$$

$$\phi_{-5}[T] = -2.57 + 0.011 T$$

$$\phi_{6}[T] = 2.27 - 0.005 T$$

$$\phi_{7}[T] = 2.29 - 0.009 T$$

(38)

Substituindo essas equações nas expressões correspondentes para os coeficientes de velocidade, as equações 34 e 35 podem ser reescritas como:

$$k_{+m}[\phi, T] = Exp\left[\frac{\beta_m F}{R T}(\phi - a_{+m} + b_{+m} T)\right]$$
(39)

$$k_{-m}[\phi, T] = Exp\left[-\frac{(1-\beta_m) F}{R T} \left(-\frac{(1-\beta_m) F}{R T} [\phi + a_{-m} - b_{-m} T]\right)\right]$$
(40)

Em resumo, embora o cálculo dos coeficientes de velocidade no potencial padrão $k_{\pm m}^0[T]$ não seja possível usando esta metodologia, é possível estimar os valores de $k_{\pm m}$ como uma função do potencial ϕ e da temperatura *T*.[154] A faixa de valores para os coeficientes de velocidade em diferentes temperaturas e potenciais, entre 0,40 *V* e 0,80 *V vs*. RHE, são mostrados na Figura 21 (Lembre-se do que a conversão de ϕ para *E* é feita usando a relação na equação 25).

No caso do passo de reação *r*.2, que não é eletroquímico, o coeficiente de velocidade k_2 foi modificado de acordo com a dependência do tipo Arrhenius assumindo energia de ativação de $E_{a,2} = 50 \ kJ \ mol^{-1}$ e usando a equação:

$$k_2[T] = k_2[T_{in}] Exp\left[\frac{E_{a,2}}{R}\left(\frac{T - T_{in}}{T_{in}T}\right)\right]$$
(41)

Em que $T_{in} = 25 \ ^{\circ}C$ e $k_2[T_{in}] = 1,1 \ x 10^{-2} \ s^{-1}$ como foi determinado anteriormente.

É claro que à medida que o potencial ϕ aumenta, é de esperarse um aumento na velocidade intrinseca das reações de eletro-oxidação, como os passos de reação 1, 3, 5, 6 e 7, devido ao aumento no valor dos coeficientes cinéticos. Em contraste, os coeficientes de velocidade das reações de eletro-redução, passos -1, 4 e -5, são menores à medida que o potencial aumenta.

É importante notar que o modelo falha em reproduzir exatamente a formação de espécies oxigenadas na superfície da platina. Este processo complexo [173] é representado no modelo pela reação de formação de θ_{OH} , que é uma espécie usada genericamente uma vez que o modelo não considera a natureza das espécies químicas envolvidas na dinâmica da reação. As reações após a cobertura total da superfície pelo θ_{OH} não são consideradas. Portanto, o bom ajuste do modelo com os resultados experimentais é limitado até aproximadamente 0,80 *V vs*. RHE.

Figura 21: Valores dos coeficientes de velocidade para cada passo de reação da FAEOR em diferentes temperaturas e potenciais do eletrodo, entre 25 °*C* e 40 °*C*, e 0,40 *V* e 0,80 *V vs*. RHE.



Fonte: Adaptação a partir de CALDERÓN-CÁRDENAS, A., 2020, p. 24263.[38]

6.2 ENERGIAS DE ATIVAÇÃO DOS PASSOS DE REAÇÃO DA FAEOR

Vários artigos relataram a energia de ativação aparente para a reação geral e algumas vias de reação para a FAEOR em diferentes superfícies de platina.[101,102,174–177] Perales-Rondón *et al.*[177] estimou as energias de ativação aparentes em diferentes superfícies monocristalinas de platina. Os valores de E_{app} estão na faixa de 50 – 60 *kJ mol*⁻¹ para a via direta da FAEOR e valores com incerteza ainda maior para a desidrogenação do ácido fórmico produzindo CO_{ad} . Esses autores também discutiram os efeitos da adsorção de ânions e do *pH* no E_{app} em eletrodos de Pt(111).[101] Em solução de ácido sulfúrico, constatou-se que a FAEOR tem uma diminuição contínua da energia de ativação de cerca de 70 *kJ mol*⁻¹ em 0.30 *V* para 35 *kJ mol*⁻¹ em 0.60 *V*, e atinge *ca*. 60 *kJ mol*⁻¹ em 0.80 *V*. Esses resultados indicam que os processos de adsorção na superfície catalítica em diferentes potenciais têm uma forte influência na cinética da reação e afetam dramaticamente o cálculo da energia de ativação aparente. Essas dificuldades estão implícitas na forma como esse fator é comumente calculado em estudos eletroquímicos, usando a densidade de corrente em vez dos respectivos coeficientes de velocidade, a partir da equação:

$$E_{app} = R T^2 \frac{d \ln j}{dT}$$
(42)

Mas, este procedimento é estritamente válido em reações elementares e quando a concentração de reagentes químicos, coberturas e pressão são constantes.[178] Portanto, a definição da energia de ativação em termos de *j* não fornece a interpretação mais adequada em reações de múltiplas passos, pois cada passo de reação afeta as coberturas de outras espécies. Assim, estes fenômenos não-lineares em sistemas eletroquímicos envolvem perda da direta proporcionalidade entre a corrente e a concentração/coberturas das espécies eletroativas, ao contrário do que se espera nas reações elementares. Por exemplo, se os processos de envenenamento da superfície incrementam a sua velocidade por aumento de temperatura, o valor numérico do E_{app} poderia tornar-se negativo, contrário ao efeito global esperado. Isso acontece porque o número de sítios catalíticos ativos diminuiu devido a uma velocidade mais alta de formação de adsorvatos. Estas situações foram avaliadas pela primeira vez em sistemas eletroquímicos utilizando um modelo micro-cinético genérico, no âmbito desta investigação de doutoramento, e cujos resultados deram origem à estruturação deste capítulo. (para mais detalhes, consulte a referência [46])

Assim, as grandes discrepâncias entre as E_{app} da FAEOR sobre platina relatadas na literatura [102,174–176] podem ser entendidas em termos de diferentes condições experimentais que afeitam a densidade de corrente, como a estrutura da superfície, potencial aplicado, cobertura de superfície por espécies adsorvidas, concentração de ânions, entre outras.[179] Para evitar as discrepâncias mencionadas, a energia de ativação foi estimada para cada passo de reação a partir da definição geral dada para este parâmetro na cinética química, *i.e.*, em termos de $k_{\pm m}[\phi, T]$ em vez de *j*. Aqui é importante considerar que nas reações eletroquímicas, a energia de ativação depende do estado elétrico do eletrodo de trabalho. Enquanto isso, esse estado elétrico depende da direção da reação, bem como da escala e do valor do potencial usado para controlála.[171] Por conveniência numérica, calculamos as energias de ativação usando uma escala baseada em ϕ , como foram originalmente definidas:[178]

$$E_{a,+m}[\phi] = \Delta G^{\#}_{\phi=0,+m} - \beta_m F \phi \tag{43}$$

$$E_{a,-m}[\phi] = \Delta G^{\#}_{\phi=0,-m} + (1 - \beta_m) F \phi$$
(44)

 $E_{a,\pm m}[\phi]$ é a energia de ativação eletroquímica definida como uma função de ϕ , que é equivalente à energia de ativação eletroquímica de Gibbs.[171] Note-se que, $\Delta G_{\phi=0,\pm m}^{\#}$ corresponde à energia de ativação em o estado livre de carga da interface eletrodo-solução $E_{a,\pm m}[\phi = 0]$. As equações anteriores podem-se deduzir a partir da definição da energia de ativação nos términos da equação de Arrhenius:

$$E_{a,\pm m}(\phi) \equiv R T^2 \left[\frac{\partial \ln k_{\pm m}[\phi, T]}{\partial T} \right]_{\phi}$$
(45)

Assim, após a obtenção dos coeficientes cinéticos de cada passo de reação no esquema proposto, em função do potencial e da temperatura, pode-se estimar as energias de ativação. Diferenciando as equações 39 e 40 com relação à temperatura, obtém-se:

$$E_{a,+m}[\phi] = a_{+m}\,\beta_m\,F - \beta_m\,F\,\phi \tag{46}$$

$$E_{a,-m}[\phi] = a_{-m}(1 - \beta_m) F + (1 - \beta_m) F \phi \phi$$
(47)

Estas equações podem ser fornecidas numericamente para cada passo da FAEOR:

$$E_{a,1}(\phi) = 5.56 \ge 10^4 - 0.50 F \phi$$

$$E_{a,-1}(\phi) = 5.66 \ge 10^4 + 0.50 F \phi$$

$$E_{a,3}(\phi) = 9.03 \ge 10^4 - 0.50 F \phi$$

$$E_{a,4}(\phi) = 1.42 \ge 10^4 + 0.50 F \phi$$

$$E_{a,5}(\phi) = 1.37 \ge 10^5 - 0.65 F \phi$$

$$E_{a,-5}(\phi) = 8.68 \ge 10^4 + (1 - 0.65) F \phi$$

$$E_{a,6}(\phi) = 1.09 \ge 10^5 - 0.50 F \phi$$

$$E_{a,7}(\phi) = 1.10 \ge 10^5 - 0.50 F \phi$$

A Figura 22 mostra a energia de ativação estimada para cada passo de reação da FAEOR na faixa de potencial do eletrodo de 0,40 *V* a 0,80 *V vs.* RHE. A Figura 23(a) apresenta as faixas de energia de ativação para os passos de reação da via pelo formiato. A Figura 23(b) mostra esses valores para os passos de reação pela via indireta, e a Figura 23(c) indica a energia de ativação para a via direta. Nessas figuras, os passos -1 e -5 não foram incluídas para facilitar a visualização do processo de formação em direção ao CO_2 .

Figura 22: Energias de ativação para cada passo de reação da FAEOR em função do potencial do eletrodo de 0,40 *V* para 0,80 *V vs.* RHE: (a) Passos de reação na via formiato; (b) Passos de reação da via indireta; (c) Via direta. O limite azul em cada faixa de potencial corresponde ao valor da energia de ativação em 0,40 *V*, enquanto o limite verde corresponde ao valor da energia de ativação em 0,80 *V*.



Fonte: Adaptação a partir de CALDERÓN-CÁRDENAS, A., 2020, p. 24264.[38]

A via pelo formiato tem três passos de reação, conforme discutido anteriormente (Capítulo 2). O passo de reação *r.1* corresponde à rápida adsorção oxidativa de ácido fórmico na superfície da platina para produzir $HCOO_B$. Este passo possui a menor energia de ativação entre os todos os passos de reação considerados no modelo, entre 36 *kJ mol*⁻¹ em 0,40 *V* e 17 *kJ mol*⁻¹ em 0,80 *V*. Após a clivagem da ligação O - H na molécula de ácido fórmico, o passo *r.2* envolve uma transformação configuracional do formiato adsorvido de $HCOO_B$ para $HCOO_L$, que não é um processo eletroquímico e, portanto, assumimos uma energia de ativação de 50 *kJ mol*⁻¹ independente do potencial do eletrodo. Finalmente, a energia de ativação para o passo *r.3*, a clivagem da ligação C - H para produzir CO_2 , é 71 *kJ mol*⁻¹ em 0,40 *V* e 52 *kJ mol*⁻¹ em 0,80 *V*. Surpreendentemente, o ajuste do modelo prevê uma alta energia de ativação para este processo de desidrogenação aparentemente simples. Este resultado pode ser uma indicação de algum efeito de desativação da reação de desidrogenação da espécie $HCOO_L$. As espécies de sulfato e formiato pré-adsorvidas são necessárias porque auxiliam na estabilização do $HCOO_L$ com a orientação adequada do átomo de hidrogênio apontando para a superfície do metal.[71,73] Da mesma forma, a estabilização do *HCOO_L* pelas espécies pré-absorvidas deve impedir o próximo passo de reação, *i.e.*, o processo de desidrogenação pelo passo *r.*3.

Em relação à via indireta, os passos r.1 e r.2 são os mesmos que na via do formiato, mas agora, o processo de pós-formação de $HCOO_L$ envolve a produção de CO_{ad} pelo passo r.4. A energia de ativação é de 34 kJ mol^{-1} em 0,40 V e 53 kJ mol^{-1} em 0,80 V, valores muito inferiores aos observados para a reação r.3. Isso significa que a formação de CO_{ad} sobre platina policristalina é cineticamente mais favorecida do que o processo de desidrogenação a partir de $HCOO_L$. Portanto, o modelo apresentado neste trabalho prevê a formação de CO_{ad} em baixos potenciais, conforme foi observado e relatado experimentalmente.[180] O RDS nesta via de reação é a formação de espécies oxigenadas na superfície do catalisador (passo r.5), necessária para a oxidação do CO_{ad} . Este é um processo complexo com maior quantidade de passos de reação elementares do que aquelas consideradas num único passo r.5.[173] No entanto, sob as considerações discutidas acima, nosso modelo estima valores de energia de ativação de 112 kJ mol^{-1} em 0,40 V e 87 kJ mol⁻¹ em 0,80 V para a reação r.5. O último passo de reação nesta via corresponde à formação de CO_2 com energia de ativação na faixa de 90 kJ mol⁻¹ em 0,40 V e 71 kJ mol⁻¹ em 0,80 V.

Comparando as vias de reação de formiato e indireta, fica claro que a formação de CO_{ad} é cineticamente mais favorecida do que a formação de CO_2 . Portanto, a formação desse produto depende quase totalmente da velocidade do passo *r.5, i.e.,* a formação de espécies oxigenadas na superfície da platina. E agora, comparando a energia de ativação de *r.5* com a energia de ativação do caminho direto, de 91 *kJ mol*⁻¹ em 0,40 *V* e 72 *kJ mol*⁻¹ em 0,80 *V*, conclui-se que a via direta oferece o caminho energeticamente mais fácil para a formação de CO_2 . A faixa de valores de energia de ativação estimada neste trabalho é maior do que o valor determinado experimentalmente em diferentes eletrodos de monocristal de platina, que está abaixo

de 70 $kJ mol^{-1}$ em toda a faixa de potencial estudada.[184,185] Nestes trabalhos experimentais, assume-se que as correntes medidas na direção de varredura negativa do perfil voltamétrico, usadas para determinação de E_{app} , correspondem exclusivamente à oxidação do ácido fórmico pela via direta. No entanto, à luz do esquema de reação aqui proposto, os primeiros passos da FAEOR, principalmente a adsorção do formiato com a menor energia de ativação de todos os processos, contribuem à corrente total de oxidação afetando fortemente a determinação da energia de ativação aparente. Portanto, os valores de energia de ativação assim determinados não correspondem apenas à energia de ativação do passo de reação r.7. Este fato justifica que o valor da energia de ativação relatado experimentalmente seja menor do que o calculado por nosso modelo micro-cinético.

6.3 EFEITOS DA TEMPERATURA NA DINÂMICA OSCILATÓRIA

O surgimento de condutas oscilatória em reações eletrocatalíticas e os efeitos da temperatura foram explorados no estudo cinético de várias reações eletrocatalíticas.[55] Embora a frequência de oscilação em um comportamento semelhante ao de Arrhenius tenha sido observada na eletro-oxidação do metanol,[181] em nosso grupo de pesquisa, a compensação de temperatura também foi observada na eletro-oxidação do etilenoglicol sobre platina, [182,183] enquanto que, tanto a compensação de temperatura como a sobrecompensação foram relatados durante a eletro-oxidação oscilatória do ácido fórmico.[164,170]

Os experimentos galvanostáticos relatados na literatura são geralmente realizados em diferentes densidades de corrente. Assim, a resposta oscilatória é usualmente ajustada por um processo de normalização para facilitar a comparação experimental.[170] Portanto, a densidade de corrente em nossas simulações também deve-se normalizar. Mas, para isso, é necessário determinar previamente a faixa paramétrica onde as oscilações são observadas. A Figura 23 mostra um diagrama de fase, de 25 a 40 ° *C* e de 0,50 a 4,00 *mA* cm^{-2} , indicando as faixas paramétricas onde as

oscilações de potencial da FAEOR aparecem de acordo com nosso modelo microcinético.

Figura 23: Diagrama de fases para oscilações de potencial durante experimentos galvanostáticos em várias temperaturas e densidades de corrente aplicadas. A região colorida corresponde ao conjunto de *T* e *j* em que as oscilações são observadas. A frequência de oscilação aumenta de baixo para cima (em *T* constante) e da direita para a esquerda (em *j* constante).



Fonte: Adaptação a partir de CALDERÓN-CÁRDENAS, A., 2020, p. 24266.[38]

Neste caso, o diagrama de fase corresponde a uma representação cartográfica da frequência de oscilação, ω , em uma grade 437 *x* 500 de pontos igualmente espaçados. Os resultados mostram que a faixa de densidade de corrente na qual as oscilações são encontradas é maior quando o sistema está a uma temperatura maior. Assim, a 25 ° *C*, oscilações de potencial são observadas entre 0,02 *mA* cm⁻² e 0,71 *mA* cm⁻², enquanto a 40 ° *C* a faixa é quase cinco vezes maior, apresentando

oscilações desde 0,15 $mA \ cm^{-2}$ até 3,53 $mA \ cm^{-2}$. A Figura 24 apresenta as oscilações observadas nos pontos $p1 = (25 \ ^{\circ}C, 0,35 \ mA \ cm^{-2}), p2 = (30 \ ^{\circ}C, 0,61 \ mA \ cm^{-2}), p3 = (35 \ ^{\circ}C, 1,03 \ mA \ cm^{-2})$ e $p4 = (40 \ ^{\circ}C, 1,69 \ mA \ cm^{-2})$, que correspondem a experimentos numéricos em quatro temperaturas diferentes e densidade de corrente normalizada $j_N = 0,50$, *i.e.*, a densidade de corrente aplicada que corresponde ao valor central entre as correntes inicial e final que definem a região oscilatória do potencial.[170]

Figura 24: Simulações numéricas das oscilações de potencial durante a eletrooxidação galvanostática do ácido fórmico na corrente normalizada $j_N = 0.50$ e quatro temperaturas diferentes. $C_{HCOOH} = 0.2 \text{ mol } l^{-1}$, pH = 1,0.



Fonte: Adaptação a partir de CALDERÓN-CÁRDENAS, A., 2020, p. 24266.[38]

Ao comparar o comportamento oscilatório nos pontos p1, p2, p3 e p4, na densidade de corrente normalizada $j_N = 0.50$, a frequência oscilatória aumenta ligeiramente. Porém, a Figura 23 permite uma avaliação do comportamento oscilatório

mantendo constante um dos dois parâmetros. Assim, quando *T* é constante, observase que a frequência de oscilação aumenta à medida que a densidade de corrente aplicada é maior. Enquanto, em *j* constante, ω diminui à medida que a temperatura é aumentada de acordo com a sobrecompensação da temperatura, que já foi observada experimentalmente neste sistema, embora, em outras condições paramétricas.[170]

Concentrando-se no comportamento em *j* constante, vale lembrar que o caso em que $E_{osc}^{\#} > 0$ significa que a frequência aumenta com o aumento da temperatura como é esperado na maioria dos sistemas oscilatórios químicos, $E_{osc}^{\#} \rightarrow 0$ está associado à compensação de temperatura, *i.e.*, o fenômeno no qual a frequência é pouco afetada pelas mudanças de temperatura, e $E_{osc}^{\#} < 0$ corresponde à sobrecompensação de temperatura em que processo oscilatório se torna mais lento conforme a temperatura aumenta, *i.e.*, a frequência diminui com o aumento da temperatura.[165–168,184–186] Em seguida, para classificar os diferentes passos da FAEOR de acordo com a energia de ativação oscilatória, $E_{osc}^{\#}$ foi calculada para cada valor de *j* usando o coeficiente angular da curva ln ω vs. T^{-1} .

Uma representação cartográfica deste parâmetro em uma grade 437 x 500, é mostrado na Figura 25. A sobrecompensação de temperatura com $E_{osc}^{\#}$ mais negativa é observada em densidades de corrente mais baixas, o que corresponde a uma região verde mais intensa no diagrama. O valor mais negativo para $E_{osc}^{\#}$ está em torno de $-58 \ kJ \ mol^{-1}$ enquanto os valores menos negativos são de $0 \ kJ \ mol^{-1}$ aproximadamente, e correspondem com os pontos de compensação de temperatura no limite superior com a região não oscilatória (pontos azuis mais intensos).

Figura 25: Diagrama da energia de ativação oscilatória em várias temperaturas e densidades de corrente aplicadas. A região colorida corresponde ao conjunto de *T* e *j* em que as oscilações são observadas.



Fonte: Adaptação a partir de CALDERÓN-CÁRDENAS, A., 2020, p. 24267.[38]

Em *j* constante e desconsiderando a contribuição de outras condições possíveis não controladas pelo experimentador, as mudanças na frequência de oscilação podem ser associadas às mudanças nos coeficientes de velocidade que, por sua vez, dependem da temperatura. Assim, $\left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial T}\right)_j$ pode ser expresso como uma soma das contribuições dos passos de reação simples:

$$\left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial T}\right)_{j} = \sum_{m} \left[\left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial f_{\pm m}}\right)_{j,f_{\pm n\neq \pm m},\{\phi_{\pm m}\}} \frac{df_{\pm m}}{dT} + \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial \phi_{\pm m}}\right)_{j,\phi_{\pm n\neq \pm m},\{f_{\pm m}\}} \frac{d\phi_{\pm m}}{dT} \right]$$
(49)

 $f_{+m} \equiv \frac{\beta_m F}{RT}$ para os passos de reação de eletro-oxidação e $f_{-m} \equiv -\frac{(1-\beta_m) F}{RT}$ para os passos de eletro-redução. Assim, a equação 49 pode ser inserida na equação 29 a fim de expressar a energia de ativação oscilatória de um sistema eletroquímico como a soma das contribuições dos passos de reação individuais:

$$E_{osc}^{\#} = \sum_{m} \left[\left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial f_{\pm m}} \right)_{j, f_{\pm n \neq \pm m}, \{\phi_{\pm m}\}} R T^2 \frac{df_{\pm m}}{dT} + \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial \phi_{\pm m}} \right)_{j, \phi_{\pm n \neq \pm m}, \{f_{\pm m}\}} R T^2 \frac{d\phi_{\pm m}}{dT} \right]$$
(50)

Para discriminar a contribuição dos passos de reação para o aumento ou diminuição da frequência, cada termo da soma na equação 50, que será denotado como $E^{\#}_{osc,\pm m}$, foi calculado para cada um dos quatro pontos *p*1, *p*2, *p*3, e *p*4. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

	<i>p</i> 1	<i>p</i> 2	р3	<i>p</i> 4
T / °C	25	30	35	40
j / mA s ⁻¹	0,35	0,61	1,03	1,69
		I	I	[
$E_{osc,1}^{\#} / kJmol^{-1}$	27,5	33,1	38,0	42,2
$E^{\#}_{osc,-1}$ / $kJmol^{-1}$	-0,00	-0,00	-0,1	-0,1
$E^{\#}_{osc,2}$ / $kJmol^{-1}$	-25,3	-33,3	-39,2	-43,2
$E^{\#}_{osc,3}$ / kJmol ⁻¹	-1,9	-5,7	-10,0	-14,4
$E^{\#}_{osc,4}$ / kJmol ⁻¹	17,4	20,1	22,1	23,5
$E^{\#}_{osc,5}$ / kJmol ⁻¹	28,0	19,3	12,6	8,3
$E^{\#}_{osc,-5}$ / $kJmol^{-1}$	-14,5	-12,2	-9,9	-8,1
$E^{\#}_{osc,6}$ / $kJmol^{-1}$	-6,6	-3,1	-0,6	0,6
$E^{\#}_{osc,7}$ / kJmol ⁻¹	-67,6	-64,9	-62,5	-60,8
		-		
$\sum_{m} E^{\#}_{osc,m} / kJmol^{-1}$	-43,6	-46,7	-49,4	-51,9
$E_{osc}^{\#} / kJmol^{-1}$	-43,6	-46,7	-49,4	-51,9

Tabela 5: Contribuição de cada passo de reação da FAEOR para a energia de ativação oscilatória nos pontos *p*1, *p*2, *p*3 e *p*4.

A validade da equação 50 é provada comparando a $E_{osc}^{\#}$ determinado pela soma das contribuições de cada passo elementar e a $E_{osc}^{\#}$ determinada com a equação do tipo Arrhenius (equação 29), *cf.* as duas últimas linhas da Tabela 5. Assim, de acordo com a abordagem do equilíbrio antagônico proposto por Ruoff,[167,168] o sinal dos valores da $E_{osc,\pm m}^{\#}$ permite a classificação dos passos de reação do oscilador,[166–168] como mostrado na Figure 26.

Figura 26: Conjuntos de passos de reação que produzem aumento/diminuição da frequência durante a eletro-oxidação oscilatória do ácido fórmico sobre platina.

Passos de reação que aumentam a frequência	
$\text{HCOOH} + 2 * \rightarrow \text{HCOO}_{\text{B}} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	(1)
$HCOO_{L} + H^{+} + 2 * + e^{-} \rightarrow CO_{L} + H_{2}O + 2 *$	(4)
$H_2O + * \rightarrow OH_{ad} + H^+ + e^-$	(5)

Passos de reação que diminuem a frequência	
$HCOO_B + H^+ + e^- \rightarrow HCOOH + 2 *$	(-1)
$HCOO_B + 2 * \rightarrow HCOO_L + 3 *$	(2)
$\mathrm{HCOO}_{\mathrm{L}} + * \rightarrow \mathrm{CO}_{2} + \mathrm{H}^{+} + 2 * + \mathrm{e}^{-}$	(3)
$0H_{ad} + H^+ + e^- \rightarrow H_20 + *$	(-5)
$CO_L + OH_{ad} \rightarrow CO_2 + H^+ + 2 * + e^-$	(6)
$HCOO^- + * \rightarrow CO_2 + H^+ + * + 2 e^-$	(7)

Fonte: Adaptação a partir de CALDERÓN-CÁRDENAS, A., 2020, p. 24267.[38]

Os passos de reação no conjunto que aumenta a frequência da oscilação incluem todas as reações associadas principalmente à adsorção e ocupação de sítios livres da superfície, *i.e.*, aquelas que geram as espécies OH_{ad} , $HCOO_B$, e CO_L que estão envolvidos nos ciclos de retroalimentação positivos associados à H-NDR, conforme discutido no capítulo anterior. Em contraste, os passos de reação no conjunto de diminuição de frequência incluem reações que liberam sítios de superfície, sendo todos processos de oxidação, pertencentes aos ciclos de retroalimentação negativa. Por outro lado, nas reações *r.4* e *r.7* não acontece diminuição neta dos sítios catalíticos, mas foram classificadas em conjuntos diferentes. Nestes casos, considerar se trata-se de uma reação de oxidação ou redução parece constituir um critério secundário na classificação dos passos da reação. Assim, espera-se que processos de oxidação estejam no grupo que diminuem a frequência, enquanto reações de redução aumentam a frequência de oscilação.

Por fim, vale mencionar que interessantemente, Zülke e Varela [164] usando experimentos de curto e longo prazo inferiram que o passo *r.6* pertence ao conjunto decrescente de frequência, de acordo com os resultados acima.

CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com o objetivo de propor e avaliar uma nova proposta mecanística para a FAEOR sobre platina, neste trabalho foi construído um modelo micro-cinético seguindo um fluxograma metodológico que começa com a coleta do máximo de informações possível, em nível microscópico, sobre o sistema catalítico. As informações coletadas permitiram propor algumas modificações no esquema de reação, considerando principalmente que: i) a formação de *CO_{ad}* sobre platina pode ser proveniente de formiato adsorvido, que envolve inicialmente um processo de eletrooxidação seguido de uma electro-redução; e ii) existe uma terceira via de reação, mais ativa que as outras, em que o ânion formiato é rapidamente oxidado para CO₂ por um processo de desidrogenação. Posteriormente, foram formuladas as equações diferenciais que constituem o núcleo do modelo, a partir da abordagem MFA, e que correspondem aos balanços de massa das espécies adsorvidas na superfície do eletrocatalisador e um balanço de carga elétrica através da célula eletroquímica. O modelo proposto contém uma série de parâmetros eletrocinéticos que, de acordo com nossa metodologia, são ajustados por meio de um procedimento iterativo que compara a solução numérica do modelo com resultados experimentais. O modelo micro-cinético obtido foi capaz de reproduzir com alta coerência os resultados de experimentos voltamétricos e galvanostáticos em regime oscilatório.

As características não-lineares do sistema em estudo, que dão origem à dinâmica oscilatória, permitiram o desenvolvimento do modelo eletrocatalítico com claras vantagens em relação aos oferecidos pelas técnicas mais convencionais. Por exemplo, a informação obtida a partir dos sinais periódicos é mais rica do que aquela obtida em estado estacionário ou durante a resposta de decaimento exponencial observada na cronoamperometría. Além disso, o formato das oscilações está intimamente relacionado ao esquema de reação, que define como os passos de reação individuais interagem. Entre as vantagens do uso de oscilações de potencial em experimentos galvanostáticos também está a independência das condições iniciais,

uma vez que afetam apenas o tempo de indução até que o sistema atinge oscilações regulares. Portanto, experimentos dinâmicos no modo auto-organizado são um excelente complemento para outros experimentos convencionais para estudar reações catalisadas em superfície por meio de modelagem micro-cinética. Nesse sentido, os resultados da modelagem da FAEOR, comparando as oscilações de potencial e da cobertura das espécies adsorvidas, que atingem estados afastados do estado estacionário, aumentaram a credibilidade do modelo e consequentemente do mecanismo de reação proposto.

Este trabalho também mostrou duas aplicações interessantes da modelagem micro-cinética. Por um lado, permitiu a elaboração de diagramas de fase construídos em uma janela paramétrica 2D, que são ferramentas bastante versáteis para explorar amplamente o comportamento complexo de um sistema. A análise dos diagramas de fase da FAEOR permitiu intuir a existência de pelo menos dois tipos de osciladores atuando no sistema. Um desses osciladores envolve a espécie θ_{OH} que bloqueia os sítios ativos até 0,85 *V vs.* RHE aproximadamente quando θ_{OH} é consumido. O outro oscilador envolve as espécies θ_{HCOOB} e θ_{COL} no bloqueio e desbloqueio dos sítios ativos da platina. Este oscilador tem uma frequência mais baixa do que o primeiro, o que permite o surgimento de oscilações mistas. Por outro lado, foi possível observar uma complexificação sistemática do padrão de oscilações, mas sem observar oscilações caóticas.

Outra importante aplicação da modelagem micro-cinético explorada neste trabalho, foi a determinação das energias de ativação dos passos da reação a partir dos coeficientes de velocidade. Em um trabalho anterior, desenvolvido neste doutorado, mas não incluído nesta tese, foi mostrado que a interpretação da energia de ativação aparente como uma medida da atividade intrínseca dos catalisadores tem grandes dificuldades em sistemas eletrocatalíticos. Isso devido aos efeitos não-lineares dados pelas coberturas da superfície por espécies adsorvidas. Portanto, para uma interpretação adequada do efeito da temperatura nas velocidades de reação, foram estimadas as energias de ativação dos passos individuais em função do potencial do eletrodo. Descobrimos que a adsorção oxidativa de ácido fórmico tem a energia de ativação mais baixa entre todas os passos de reação da FAEOR. A alta energia de ativação para a clivagem da ligação C - H em $HCOO_L$ indica que esta etapa de desidrogenação não é altamente ativa. Em contraste, a formação de CO_{ad} em platina policristalina é cineticamente mais favorecida do que o processo de desidrogenação de formiato adsorvido. A formação de CO_2 a partir do CO_L é condicionada pela formação de reação avaliados. Este cenário coloca a rota direta como o caminho de energia mais fácil para a formação de CO_2 com uma energia de ativação de 91 kJ mol^{-1} a 0,40 V e 72 kJ mol^{-1} a 0,80 V.

Com relação às oscilações de potencial obtidas em regime galvanostático, pudemos reproduzir os fenômenos de compensação e sobrecompensação de temperatura observados experimentalmente. Notavelmente, introduzimos um formalismo para classificar os passos individuais que contribuem para o aumento e diminuição da frequência oscilatória. Em particular, descobrimos que os passos no conjunto de reações que aumentam a frequência incluem aquelas associadas à adsorção e ocupação de sítios da superfície, *i.e.*, aquelas que envolvem a formação das espécies OH_{ad} , $HCOO_B$ e CO_L . Em contraste, os passos de reação no conjunto que diminui a frequência de oscilação incluem reações que liberam sítios da superfície. Um critério secundário de classificação considera se os passos da reação são de oxidação ou redução.

Este trabalho abriu uma linha de pesquisa no Grupo de Eletroquímica que está sendo continuada e consolidada com o estudo de outros sistemas de grande interesse para a conversão de energia. Atualmente, no grupo de pesquisa estamos trabalhando na modelagem micro-cinética da eletro-oxidação de metanol sobre platina, e em breve começará mais um trabalho de doutorado nesta área, encaminhado na reação de eletro-oxidação de etanol. Assim, confirmamos que o comportamento dinâmico oscilatório, observado sob condições experimentais adequadas, fornece um complemento interessante às técnicas eletroquímicas convencionais na elucidação de mecanismos de reação e na determinação dos parâmetros eletro-cinéticos.

Finalmente, cabe destacar dois aspectos importantes para os quais os trabalhos futuros nesta linha de pesquisa podem-se orientar: i) desenvolvimento de metodologias baseadas no aprendizado de máquina para otimizar a determinação de parâmetros eletro-cinéticos, e ii) a implementação de métodos estocásticos para a simulação de experimentos eletroquímicos de modo a incluir efeitos que permitam explorar mais detalhadamente a dinâmica da reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MARKOVIC, N. M. Interfacing electrochemistry. **Nature Materials**, London, v. 12, n. 2, p. 101–102, 2013.

2. MARSHALL, A. T. Using microkinetic models to understand electrocatalytic reactions. **Current Opinion in Electrochemistry**, Amsterdam, v. 7, n. 5, p. 75–80, 2018.

3. SCHMICKLER, W. Double layer theory. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Heidelberg, v. 24, n. 9, p. 2175–2176, 2020.

4. MAESTRI, M. Escaping the trap of complication and complexity in multiscale microkinetic modelling of heterogeneous catalytic processes. **Chemical Communications**, London, v. 53, n. 74, p. 10244–10254, 2017.

5. CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. Introduction of catalysis. *In*: CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Concepts of modern matalysis and kinetics**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2003. p. 1–77.

6. DUMESIC, J. A.; RUDD, D. F.; APARICIO, L. M.; REKOSKE, J. E.; TREVIÑO, A. A. Microkinetic analysis. *In*: DUMESIC, J. A.; RUDD, D. F.; APARICIO, L. M.; REKOSKE, J. E.; TREVIÑO, A. A. **The microkinetics of heterogeneous catalysis**. Washington DC: American Chemical Society, 1993. p. 23–53.

7. HANDOKO, A. D.; STEINMANN, S. N.; SEH, Z. W. Theory-guided materials design: two-dimensional MXenes in electro- and photocatalysis. **Nanoscale Horizons**, London, v. 4, n. 4, p. 809–827, 2019.

8. DUMESIC, J. A.; TREVIÑO, A. A. Kinetic simulation of ammonia synthesis catalysis. **Journal of Catalysis**, Amsterdam, v. 116, n. 1, p. 119–129, 1989.

9. STOLTZE, P. Microkinetic simulation of catalytic reactions. **Progress in Surface Science**, Amsterdam, v. 65, n. 3–4, p. 65–150, 2000.

10. STAMATAKIS, M. Kinetic modelling of heterogeneous catalytic systems. **Journal of Physics: Condensed Matter**, Bristol, v. 27, n. 1, p. 013001, 2015.

11. CAMPBELL, C. T. Micro- and macro-kinetics: their relationship in heterogeneous catalysis. **Topics in Catalysis**, Berlin, v. 1, n. 3–4, p. 353–366, 1994.

12. PARK, J.; KIM, H. S.; LEE, W. B.; PARK, M. J. Trends and outlook of computational chemistry and microkinetic modeling for catalytic synthesis of methanol and DME. **Catalysts**, Basel, v. 10, n. 6, p. 655, 2020.

13. WU, D. Y.; LI, J. F.; REN, B.; TIAN, Z. Q. Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy of nanostructures. **Chemical Society Reviews**, London, v. 37, n. 5, p. 1025–1041, 2008.

14. BOSCHETO, E.; BATISTA, B. C.; LIMA, R. B.; VARELA, H. A surface-enhanced infrared absorption spectroscopic (SEIRAS) study of the oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 642, n. 1, p. 17–21, 2010.

15. WANG, H.; ZHOU, Y. W.; CAI, W. B. Recent applications of in situ ATR-IR spectroscopy in interfacial electrochemistry. **Current Opinion in Electrochemistry**, Amsterdam, v. 1, n. 1, p. 73–79, 2017.

16. HARTL, F. W.; VARELA, H.; CUESTA, A. The oscillatory electro-oxidation of formic acid: insights on the adsorbates involved from time-resolved ATR-SEIRAS and UV reflectance experiments. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 840, p. 249–254, 2019.

17. CHEN, W.; LIAO, L. W.; CAI, J.; CHEN, Y. X.; STIMMING, U. Unraveling complex electrode processes by differential electrochemical mass spectrometry and the rotating ring-disk electrode technique. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington DC, v. 123, n. 49, p. 29630–29637, 2019.

18. CHEN, Z. W.; CHEN, L. X.; WEN, Z.; JIANG, Q. Understanding electro-catalysis by using density functional theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 21, n. 43, p. 23782–23802, 2019.

19. REBARCHIK, M.; BHANDARI, S.; KROPP, T.; MAVRIKAKIS, M. How noninnocent spectator species improve the oxygen reduction activity of single-atom catalysts: microkinetic models from first-principles calculations. **ACS Catalysis**, Washington DC, v. 10, n. 16, p. 9129–9135, 2020.

20. LI, Q.; OUYANG, Y.; LU, S.; BAI, X.; ZHANG, Y.; SHI, L.; LING, C.; WANG, J. Perspective on theoretical methods and modeling relating to electro-catalysis processes. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 56, n. 69, p. 9937–9949, 2020.

21. KOPER, M. T. M. Combining experiment and theory for understanding electrocatalysis. Journal of Electroanalytical Chemistry, Amsterdam, v. 574, n. 2, p. 375–386, 2005.

22. PRASAD, V.; KARIM, A. M.; ARYA, A.; VLACHOS, D. G. Assessment of overall rate expressions and multiscale, microkinetic model uniqueness via experimental data injection: ammonia decomposition on Ru/γ-Al2O3 for hydrogen production. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington DC, v. 48, n. 11, p. 5255–5265, 2009.
23. NØRSKOV, J. K.; ABILD-PEDERSEN, F.; STUDT, F.; BLIGAARD, T. Density functional theory in surface chemistry and catalysis. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, Washington DC, v. 108, n. 3, p. 937–943, 2011.

24. STOLTZE, P.; NØRSKOV, J. K. Bridging the "pressure gap" between ultrahigh-vacuum surface physics and high-pressure catalysis. **Physical Review Letters**, College Park, v. 55, n. 22, p. 2502–2505, 1985.

25. STOLTZE, P.; NØRSKOV, J. K. An interpretation of the high-pressure kinetics of ammonia synthesis based on a microscopic model. **Journal of Catalysis**, Amsterdam, v. 110, n. 1, p. 1–10, 1988.

26. APARICIO, L. M.; TREVIÑO, A. A.; ROSSINI, S. A.; SANFILIPPO, D. G.; REKOSKE, J. E.; DUMESIC, J. A. Microkinetic analysis of methane dimerization reaction. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington DC, v. 30, n. 9, p. 2114–2123, 1991.

27. APARICIO, L. M.; DUMESIC, J. A. Ammonia synthesis kinetics: surface chemistry, rate expressions, and kinetic analysis. **Topics in Catalysis**, Berlin, v. 1, n. 3–4, p. 233–252, 1994.

28. GREELEY, J.; NØRSKOV, J. K.; MAVRIKAKIS, M. Electronic structure and catalysis on metal surfaces. **Annual Review of Physical Chemistry**, Palo Alto, v. 53, n. 1, p. 319–348, 2002.

29. CALDERÓN-CÁRDENAS, A.; HARTL, F. W.; GALLAS, J. A. C.; VARELA, H. Modeling the triple-path electro-oxidation of formic acid on platinum: cyclic voltammetry and oscillations. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 359, p. 90–98, 2021.

30. KURILOVICH, A. A.; STEVENSON, K. J. Oxygen reduction reaction mechanism study via the mean-field microkinetic modeling and uncertainty quantification of model parameters. **ECS Meeting Abstracts**, Pennington, v. MA2020-01, n. 46, p. 2612–2612, 2020.

31. DELMONDE, M. V. F.; SALLUM, L. F.; PERINI, N.; GONZALEZ, E. R.; SCHLÖGL, R.; VARELA, H. Electrocatalytic efficiency of the oxidation of small organic molecules under oscillatory regime. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington DC, v. 120, n. 39, p. 22365–22374, 2016.

32. SAUERBREI, S.; NASCIMENTO, M. A.; EISWIRTH, M.; VARELA, H. Mechanism and model of the oscillatory electro-oxidation of methanol. **The Journal of Chemical Physics**, College Park, v. 132, n. 15, p. 154901, 2010.

33. KURILOVICH, A. A.; ALEXANDER, C. T.; PAZHETNOV, E. M.; STEVENSON, K. J. Active learning-based framework for optimal reaction mechanism selection from microkinetic modeling: a case study of electrocatalytic oxygen reduction reaction on carbon nanotubes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 22, n. 8, p. 4581–4591, 2020.

34. ROSTAMIKIA, G.; MENDOZA, A. J.; HICKNER, M. A.; JANIK, M. J. Firstprinciples based microkinetic modeling of borohydride oxidation on a Au(111) electrode. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 196, n. 22, p. 9228–9237, 2011.

35. ZHU, X.; HUANG, J. Modeling electrocatalytic oxidation of formic acid at platinum. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 167, n. 1, p. 013515, 2020.

36. MONTERO, M. A.; LUQUE, G. C.; GENNERO DE CHIALVO, M. R.; CHIALVO, A. C. Kinetic evaluation of the formic acid electrooxidation on steady state on palladium using a flow cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 879, p. 114777, 2020.

37. BAZ, A.; HOLEWINSKI, A. Understanding the interplay of bifunctional and electronic effects: microkinetic modeling of the CO electro-oxidation reaction. **Journal of Catalysis**, Amsterdam, v. 384, p. 1–13, 2020.

38. CALDERÓN-CÁRDENAS, A.; PAREDES-SALAZAR, E. A.; MUJICA-MARTINEZ, C. A.; NAGAO, R.; VARELA, H. Thorough analysis of the effect of temperature on the electro-oxidation of rormic acid. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington DC, v. 124, n. 44, p. 24259–24270, 2020.

39. FREIRE, J. G.; CALDERÓN-CÁRDENAS, A.; VARELA, H.; GALLAS, J. A. C. Phase diagrams and dynamical evolution of the triple-pathway electro-oxidation of formic acid on platinum. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 22, n. 3, p. 1078–1091, 2020.

40. UHM, S.; LEE, H. J.; LEE, J. Understanding underlying processes in formic acid fuel cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 11, n. 41, p. 9326, 2009.

41. GONZALEZ, E. R.; MOTA-LIMA, A. Direct Alcohol Fuel Cells. Dordrecht: Springer, 2014.

42. IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 47, n. 22–23, p. 3663–3674, 2002.

43. CHEN, A.; HOLT-HINDLE, P. Platinum-based nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications. **Chemical Reviews**, Washington DC, v. 110, n. 6, p. 3767–3804, 2010.

44. BAGOTZKY, V. S.; VASSILIEV, Y. B.; KHAZOVA, O. A. Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 81, n. 2, p. 229–238, 1977.

45. GILLESPIE, D. T. A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions. **Journal of Computational Physics**, Amsterdam, v. 22, n. 4, p. 403–434, 1976.

46. CALDERÓN-CÁRDENAS, A.; PAREDES-SALAZAR, E. A.; VARELA, H. Apparent activation energy in electrochemical multistep reactions: a description via sensitivities and degrees of rate control. **ACS Catalysis**, Washington DC, v. 10, n. 16, p. 9336–9345, 2020.

47. ERTL, G. Reactions at surfaces: from atoms to complexity (nobel lecture). **Angewandte Chemie - International Edition**, Weinheim, v. 47, n. 19, p. 3524–3535, 2008.

48. IMBIHL, R.; ERTL, G. Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, Washington DC, v. 95, n. 3, p. 697–733, 1995.

49. HANKE-RAUSCHENBACH, R.; MANGOLD, M.; SUNDMACHER, K. Nonlinear dynamics of fuel cells: a review. **Reviews in Chemical Engineering**, Berlin, v. 27, n. 1–2, p. 23–52, 2011.

50. KRISCHER, K.; VARELA, H. Oxidation of small organic molecules: oscillations and other dynamic instabilities. *In*: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIER, H. A. (org.). **Handbook of fuel cells:** fundamentals, tecnology and applications. Chichester: Wiley-VCH Verlag, 2010. p. 1–23.

51. KOPER, M. T. M. Non-linear phenomena in electrochemical systems. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, London, v. 94, n. 10, p. 1369–1378, 1998.

52. EPSTEIN, I. R.; SHOWALTER, K. Nonlinear chemical dynamics: oscillations, patterns, and chaos. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington DC, v. 100, n. 31, p. 13132–13147, 1996.

53. NOGUEIRA, J. A.; PEÑA ARIAS, I. K.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; VIDAKOVIC-KOCH, T.; VARELA, H.; SUNDMACHER, K. Autonomous voltage oscillations in a direct methanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 212, p. 545–552, 2016.

54. NOGUEIRA, J. A.; LOPES, P. P.; MARKOVIC, N. M.; VARELA, H. Active electrochemical interfaces stabilized through self-organized potential oscillations. **Electrochemistry Communications**, Amsterdam, v. 121, n. October, p. 106853, 2020.

55. VARELA, H.; DELMONDE, M. V. F.; ZÜLKE, A. A. The oscillatory electrooxidation of small organic molecules. *In*: MAIYALAGAN, T.; SAJI, V. S. (org.). **Electrocatalysts for low temperature fuel cells:** fundamentals and recent trends. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2017. p. 145–163.

56. DUCA, M.; KOPER, M. T. M. Fundamental aspects of electrocatalysis. *In*: WANDELT, K. (org.). **Surface and interface science:** interfacial electrochemisty. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2020. p. 773–890.

57. BALTRUSCHAT, H. Differential electrochemical mass spectrometry. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, Washington DC, v. 15, n. 12, p. 1693–1706, 2004.

58. JAHN, S.; KARST, U. Electrochemistry coupled to (liquid chromatography/) mass spectrometry-current state and future perspectives. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1259, p. 16–49, 2012.

59. HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, College Park, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

60. KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, College Park, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

61. HEAD, J. D.; ZERNER, M. C. A Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno optimization procedure for molecular geometries. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 122, n. 3, p. 264–270, 1985.

62. NEWNS, D. M. Self-consistent model of hydrogen chemisorption. **Physical Review**, College Park, v. 178, n. 3, p. 1123–1135, 1969.

63. HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Why gold is the noblest of all the metals. **Nature**, London, v. 376, n. 6537, p. 238–240, 1995.

64. EXNER, K. S.; OVER, H. Kinetics of electrocatalytic reactions from first-principles: a critical comparison with the ab initio thermodynamics approach. **Accounts of Chemical Research**, Washington DC, v. 50, n. 5, p. 1240–1247, 2017.

65. NØRSKOV, J. K.; ROSSMEISL, J.; LOGADOTTIR, A.; LINDQVIST, L.; KITCHIN, J. R.; BLIGAARD, T.; JÓNSSON, H. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington DC, v. 108, n. 46, p. 17886–17892, 2004.

66. MAN, I. C.; SU, H. Y.; CALLE-VALLEJO, F.; HANSEN, H. A.; MARTÍNEZ, J. I.; INOGLU, N. G.; KITCHIN, J.; JARAMILLO, T. F.; NØRSKOV, J. K.; ROSSMEISL, J. Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces. **ChemCatChem**, Hoboken, v. 3, n. 7, p. 1159–1165, 2011.

67. KARAMAD, M.; HANSEN, H. A.; ROSSMEISL, J.; NØRSKOV, J. K. Mechanistic pathway in the electrochemical reduction of CO2 on RuO2. **ACS Catalysis**, Washington DC, v. 5, n. 7, p. 4075–4081, 2015.

68. CHEN, L. D.; URUSHIHARA, M.; CHAN, K.; NØRSKOV, J. K. Electric field effects in electrochemical CO2 reduction. **ACS Catalysis**, Washington DC, v. 6, n. 10, p. 7133–7139, 2016.

69. LIU, X.; XIAO, J.; PENG, H.; HONG, X.; CHAN, K.; NØRSKOV, J. K. Understanding trends in electrochemical carbon dioxide reduction rates. **Nature Communications**, London, v. 8, n. May, p. 1–7, 2017.

70. CHOI, C.; BACK, S.; KIM, N. Y.; LIM, J.; KIM, Y. H.; JUNG, Y. Suppression of hydrogen evolution reaction in electrochemical N2 reduction using single atom catalysts: a computational guideline. **ACS Catalysis**, Washington DC, v. 8, n. 8, p. 7517–7525, 2018.

71. FERRE-VILAPLANA, A.; PERALES-RONDÓN, J. V.; BUSO-ROGERO, C.; FELIU, J. M.; HERRERO, E. Formic acid oxidation on platinum electrodes: a detailed mechanism supported by experiments and calculations on well-defined surfaces. **Journal of Materials Chemistry A**, London, v. 5, n. 41, p. 21773–21784, 2017.

72. SCHWARZ, K. A.; SUNDARARAMAN, R.; MOFFAT, T. P.; ALLISON, T. C. Formic acid oxidation on platinum: a simple mechanistic study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 17, n. 32, p. 20805–20813, 2015.

73. GAO, W.; SONG, E. H.; JIANG, Q.; JACOB, T. Revealing the active intermediates in the oxidation of formic acid on Au and Pt(111). **Chemistry - A European Journal**, Weinheim, v. 20, n. 35, p. 11005–11012, 2014.

74. GAO, W.; KEITH, J. A.; ANTON, J.; JACOB, T. Theoretical elucidation of the competitive electro-oxidation mechanisms of formic acid on Pt(111). **Journal of the American Chemical Society**, Washington DC, v. 132, n. 51, p. 18377–18385, 2010.

75. WANG, H. F.; LIU, Z. P. Formic acid oxidation at Pt/H2O interface from periodic DFT calculations integrated with a continuum solvation model. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington DC, v. 113, n. 40, p. 17502–17508, 2009.

76. CAPON, A.; PARSONS, R. The oxidation of formic acid on noble metal electrodes II. A comparison of the behavior of pure electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry And Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 44, n. 2, p. 239–254, 1973.

77. SAMJESKÉ, G.; MIKI, A.; YE, S.; OSAWA, M. Mechanistic study of electrocatalytic oxidation of formic acid at platinum in acidic solution by time-resolved surfaceenhanced infrared absorption spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington DC, v. 110, n. 33, p. 16559–16566, 2006.

78. SAMJESKÉ, G.; OSAWA, M. Current oscillations during formic acid oxidation on a Pt electrode: insight into the mechanism by time-resolved IR spectroscopy. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 44, n. 35, p. 5694–5698, 2005.

79. MIKI, A.; YE, S.; OSAWA, M. Surface-enhanced IR absorption on platinum nanoparticles: an application to real-time monitoring of electrocatalytic reactions. **Chemical Communications**, London, n. 14, p. 1500–1501, 2002.

80. SAMJESKÉ, G.; MIKI, A.; YE, S.; YAMAKATA, A.; MUKOUYAMA, Y.; OKAMOTO, H.; OSAWA, M. Potential oscillations in galvanostatic electrooxidation of formic acid on platinum: a time-resolved surface-enhanced infrared study. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington DC, v. 109, n. 49, p. 23509–23516, 2005.

81. BEDEN, B.; BEWICK, A.; LAMY, C. A study by electrochemically modulated infrared reflectance spectroscopy of the electrosorption of formic acid at a platinum electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 148, n. 1, p. 147–160, 1983.

82. KUNIMATSU, K.; KITA, H. Infrared spectroscopic study of methanol and formic acid absorbates on a platinum electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 218, n. 1–2, p. 155–172, 1987.

83. CORRIGAN, D. S.; WEAVER, M. J. Mechanisms of formic acid, methanol, and carbon monoxide electrooxidation at platinum as examined by single potential alteration infrared spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 241, n. 1–2, p. 143–162, 1988.

84. MUKOUYAMA, Y.; KIKUCHI, M.; SAMJESKÉ, G.; OSAWA, M.; OKAMOTO, H. Potential oscillations in galvanostatic electrooxidation of formic acid on platinum: a mathematical modeling and simulation. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington DC, v. 110, n. 24, p. 11912–11917, 2006.

85. CHEN, Y. X.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Bridge-bonded formate: active intermediate or spectator species in formic acid oxidation on a Pt film electrode? **Langmuir**, Washington DC, v. 22, n. 25, p. 10399–10408, 2006.

86. GROZOVSKI, V.; CLIMENT, V.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Intrinsic activity and poisoning rate for HCOOH oxidation at Pt(100) and vicinal surfaces containing monoatomic (111) steps. **ChemPhysChem**, Weinheim, v. 10, n. 11, p. 1922–1926, 2009.

87. OSAWA, M.; KOMATSU, K. I.; SAMJESKÉ, G.; UCHIDA, T.; IKESHOJI, T.; CUESTA, A.; GUTIÉRREZ, C. The role of bridge-bonded adsorbed formate in the electrocatalytic oxidation of formic acid on platinum. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 50, n. 5, p. 1159–1163, 2011.

88. GROZOVSKI, V.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Adsorption of formate and its role as intermediate in formic acid oxidation on platinum electrodes. **ChemPhysChem**, Weinheim, v. 12, n. 9, p. 1641–1644, 2011.

89. NEUROCK, M.; JANIK, M.; WIECKOWSKI, A. A first principles comparison of the mechanism and site requirements for the electrocatalytic oxidation of methanol and formic acid over Pt. **Faraday Discuss**, London, v. 140, p. 363–378, 2009.

90. JOO, J.; UCHIDA, T.; CUESTA, A.; KOPER, M. T. M.; OSAWA, M. Importance of acid–base equilibrium in electrocatalytic oxidation of formic acid on platinum. **Journal of the American Chemical Society**, Washington DC, v. 135, n. 27, p. 9991–9994, 2013.

91. XU, J.; YUAN, D.; YANG, F.; MEI, D.; ZHANG, Z.; CHEN, Y. X. On the mechanism of the direct pathway for formic acid oxidation at a Pt(111) electrode. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 15, n. 12, p. 4367–4376, 2013.

92. CHEN, Y. X.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Kinetics and mechanism of the electrooxidation of formic acid—spectroelectrochemical studies in a flow cell. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 45, n. 6, p. 981–985, 2006.

93. CHEN, Y. X.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Kinetic isotope effects in complex reaction networks: formic acid electro-oxidation. **ChemPhysChem**, Weinheim, v. 8, n. 3, p. 380–385, 2007.

94. CUESTA, A.; CABELLO, G.; OSAWA, M.; GUTIÉRREZ, C. Mechanism of the electrocatalytic oxidation of formic acid on metals. **ACS Catalysis**, Washington DC, v. 2, n. 5, p. 728–738, 2012.

95. CUESTA, A.; CABELLO, G.; GUTIÉRREZ, C.; OSAWA, M. Adsorbed formate: the key intermediate in the oxidation of formic acid on platinum electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 13, n. 45, p. 20091, 2011.

96. GAO, W.; MUELLER, J. E.; JIANG, Q.; JACOB, T. The role of co-adsorbed CO and OH in the electrooxidation of formic acid on Pt(111). **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 51, n. 37, p. 9448–9452, 2012.

97. JIANG, J.; SCOTT, J.; WIECKOWSKI, A. Direct evidence of a triple-path mechanism of formate electrooxidation on Pt black in alkaline media at varying temperature. Part I: the electrochemical studies. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 104, p. 124–133, 2013.

98. MEI, D.; HE, Z. D.; JIANG, D. C.; CAI, J.; CHEN, Y. X. Modeling of potential oscillation during galvanostatic electrooxidation of formic acid at platinum electrode. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington DC, v. 118, n. 12, p. 6335–6343, 2014.

99. JOHN, J.; WANG, H.; RUS, E. D.; ABRUÑA, H. D. Mechanistic studies of formate oxidation on platinum in alkaline medium. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington DC, v. 116, n. 9, p. 5810–5820, 2012.

100. HARTL, F. W.; VARELA, H. The effect of solution pH and temperature on the oscillatory electro-oxidation of formic acid on platinum. **ChemistrySelect**, Weinheim, v. 2, n. 27, p. 8679–8685, 2017.

101. PERALES-RONDÓN, J. V.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Effects of the anion adsorption and pH on the formic acid oxidation reaction on Pt(111) electrodes. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 140, p. 511–517, 2014.

102. CHEN, Y. X.; YE, S.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; OSAWA, M.; BEHM, R. J. Application of in-situ attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy for the understanding of complex reaction mechanism and kinetics: formic acid oxidation on a Pt film electrode at elevated temperatures. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington DC, v. 110, n. 19, p. 9534–9544, 2006.

103. KIBLER, L. A.; AL-SHAKRAN, M. Adsorption of formate on Au(111) in acid solution: relevance for electro-oxidation of formic acid. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington DC, v. 120, n. 29, p. 16238–16245, 2016.

104. CUESTA, A. Formic acid oxidation on metal electrodes. *In*: WANDELT, K. (org.). **Encyclopedia of interfacial chemistry:** surface science and electrochemistry. Amsterdam: Elsevier, 2017. p. 620–632.

105. ZHONG, W.; ZHANG, D. New insight into the CO formation mechanism during formic acid oxidation on Pt(111). **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 29, p. 82–86, 2012.

106. GAO, W.; KEITH, J. A.; ANTON, J.; JACOB, T. Oxidation of formic acid on the Pt(111) surface in the gas phase. **Dalton Transactions**, London, v. 39, n. 36, p. 8450, 2010.

107. GROZOVSKI, V.; CLIMENT, V.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Intrinsic activity and poisoning rate for HCOOH oxidation on platinum stepped surfaces. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 12, n. 31, p. 8822, 2010.

108. CUESTA, A.; ESCUDERO, M.; LANOVA, B.; BALTRUSCHAT, H. Cyclic voltammetry, FTIRS, and DEMS study of the electrooxidation of carbon monoxide, formic acid, and methanol on cyanide-modified Pt(111) electrodes. **Langmuir**, Washington DC, v. 25, n. 11, p. 6500–6507, 2009.

109. LIAO, L. W.; LI, M. F.; KANG, J.; CHEN, D.; CHEN, Y. X.; YE, S. Electrode reaction induced pH change at the Pt electrode/electrolyte interface and its impact on electrode processes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 688, p. 207–215, 2013.

110. OKAMOTO, H.; TANAKA, N.; NAITO, M. Modelling temporal kinetic oscillations for electrochemical oxidation of formic acid on Pt. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 248, n. 3–4, p. 289–295, 1996.

111. OKAMOTO, H. Mechanistic studies of the potential oscillation and induction period in the oxidation of formic acid on platinum. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 37, n. 1, p. 37–42, 1992.

112. TONG, Y.; CAI, K.; WOLF, M.; CAMPEN, R. K. Probing the electrooxidation of weakly adsorbed formic acid on Pt (100). **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 260, p. 66–71, 2016.

113. JOO, J.; UCHIDA, T.; CUESTA, A.; KOPER, M. T. M.; OSAWA, M. The effect of pH on the electrocatalytic oxidation of formic acid/formate on platinum: a mechanistic study by surface-enhanced infrared spectroscopy coupled with cyclic voltammetry. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 129, p. 127–136, 2014.

114. DUMESIC, J. A.; RUDD, D. F.; APARICIO, L. M.; REKOSKE, J. E.; TREVINO, A. A. **The microkinetics of heterogeneous catalysis**. Washington DC: American Chemical Society, 1993.

115. PRATS, H.; ILLAS, F.; SAYÓS, R. General concepts, assumptions, drawbacks, and misuses in kinetic Monte Carlo and microkinetic modeling simulations applied to computational heterogeneous catalysis. **International Journal of Quantum Chemistry**, Hoboken, v. 118, n. 9, p. e25518, 2018.

116. CHEN, Z.; WANG, H.; SU, N. Q.; DUAN, S.; SHEN, T.; XU, X. Beyond mean-field microkinetics: toward accurate and efficient theoretical modeling in heterogeneous catalysis. **ACS Catalysis**, Washington DC, v. 8, n. 7, p. 5816–5826, 2018.

117. CHATTERJEE, A.; VLACHOS, D. G. An overview of spatial microscopic and accelerated kinetic Monte Carlo methods. **Journal of Computer-Aided Materials Design**, Dordrecht, v. 14, n. 2, p. 253–308, 2007.

118. KOPER, M. T. M.; JANSEN, A. P. J.; VAN SANTEN, R. A.; LUKKIEN, J. J.; HILBERS, P. A. J. Monte Carlo simulations of a simple model for the electrocatalytic CO oxidation on platinum. **Journal of Chemical Physics**, Maryland, v. 109, n. 14, p. 6051–6062, 1998.

119. JANSEN, A. P. J. An introduction to kinetic Monte Carlo simulations of surface reactions. Berlin: Springer, 2012. v. 856

120. SARAVANAN, C.; MARKOVIC, N. M.; HEAD-GORDON, M.; ROSS, P. N. Stripping and bulk CO electro-oxidation at the Pt-electrode interface: dynamic Monte Carlo simulations. **Journal of Chemical Physics**, Maryland, v. 114, n. 14, p. 6404–6412, 2001.

121. JINNOUCHI, R.; KODAMA, K.; HATANAKA, T.; MORIMOTO, Y. First principles based mean field model for oxygen reduction reaction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 13, n. 47, p. 21070–21083, 2011.

122. MARCUS, R. A. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. **Reviews of Modern Physics**, College Park, v. 65, n. 3, p. 599–610, 1993.

123. ALBAHADILY, F. N.; SCHELL, M. Observation of several different temporal patterns in the oxidation of formic acid at a rotating platinum-disk electrode in an acidic medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 308, n. 1–2, p. 151–173, 1991.

124. NAITO, M.; OKAMOTO, H.; TANAKA, N. Dynamics of potential oscillations in the electrochemical oxidation of formic acid on Pt. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 2, n. 6, p. 1193–1198, 2000.

125. STRASSER, P.; EISWIRTH, M.; ERTL, G. Oscillatory instabilities during formic acid oxidation on Pt(100), Pt(110) and Pt(111) under potentiostatic control. II. Model calculations. **The Journal of Chemical Physics**, Maryland, v. 107, n. 3, p. 991–1003, 1997.

126. KOPER, M. T. M.; SLUYTERS, J. H. Electrochemical oscillators: their description through a mathematical model. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 303, n. 1–2, p. 73–94, 1991.

127. EYRING, H. The activated complex and the absolute rate of chemical reactions. **Chemical Reviews**, Washington DC, v. 17, n. 1, p. 65–77, 1935.

128. HENKELMAN, G.; UBERUAGA, B. P.; JÓNSSON, H. Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. **Journal of Chemical Physics**, Maryland, v. 113, n. 22, p. 9901–9904, 2000.

129. SPROWL, L. H.; CAMPBELL, C. T.; ÁRNADÓTTIR, L. Hindered translator and hindered rotor models for adsorbates: partition functions and entropies. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington DC, v. 120, n. 18, p. 9719–9731, 2016.

130. JØRGENSEN, M.; GRÖNBECK, H. Adsorbate entropies with complete potential energy sampling in microkinetic modeling. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington DC, v. 121, n. 13, p. 7199–7207, 2017.

131. NIE, X.; ESOPI, M. R.; JANIK, M. J.; ASTHAGIRI, A. Selectivity of CO2 reduction on copper electrodes: the role of the kinetics of elementary steps. **Angewandte Chemie**, Weinheim, v. 125, n. 9, p. 2519–2522, 2013.

132. CHAN, K.; NØRSKOV, J. K. Electrochemical barriers made simple. Journal of Physical Chemistry Letters, Washington DC, v. 6, n. 14, p. 2663–2668, 2015.

133. CHAN, K.; NØRSKOV, J. K. Potential dependence of electrochemical barriers from ab initio calculations. **Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington DC, v. 7, n. 9, p. 1686–1690, 2016.

134. GOODPASTER, J. D.; BELL, A. T.; HEAD-GORDON, M. Identification of possible pathways for C–C bond formation during electrochemical reduction of CO2: new theoretical insights from an improved electrochemical model. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, Washington DC, v. 7, n. 8, p. 1471–1477, 2016.

135. AKHADE, S. A.; NIDZYN, R. M.; ROSTAMIKIA, G.; JANIK, M. J. Using Brønsted-Evans-Polanyi relations to predict electrode potential-dependent activation energies. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 312, p. 82–91, 2018.

136. PERINI, N.; BATISTA, B. C.; ANGELO, A. C. D.; EPSTEIN, I. R.; VARELA, H. Long-lasting oscillations in the electro-oxidation of formic acid on PtSn intermetallic surfaces. **ChemPhysChem**, Weinheim, v. 15, n. 9, p. 1753–1760, 2014.

137. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

138. WOLFRAM RESEARCH INC. Mathematica. Version 12.1. Champaing, 2020.

139. SCIPY.ORG **SciPy Tutorial**. [*S. l.*], 2020. Disponível em: https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/tutorial/integrate.html. Acesso em: 31 jul. 2020.

140. ROMÁN, A. M.; SPIVEY, T. D.; MEDLIN, J. W.; HOLEWINSKI, A. Accelerating electro-oxidation turnover rates via potential-modulated stimulation of electrocatalytic activity. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington DC, v. 59, n. 45, p. 19999–20010, 2020.

141. EXNER, K. S.; SOHRABNEJAD-ESKAN, I.; OVER, H. A universal approach to determine the free energy diagram of an electrocatalytic reaction. **ACS Catalysis**, Washington DC, v. 8, n. 3, p. 1864–1879, 2018.

142. LI, Y.; SU, H.; CHAN, S. H.; SUN, Q. CO2 electroreduction performance of transition metal dimers supported on graphene: a theoretical study. **ACS Catalysis**, Washington DC, v. 5, n. 11, p. 6658–6664, 2015.

143. GAO, X.; HEYDEN, A.; ABDELRAHMAN, O. A.; BOND, J. Q. Microkinetic analysis of acetone hydrogenation over Pt/SiO2. **Journal of Catalysis**, Amsterdam, v. 374, p. 183–198, 2019.

144. PARK, J.; CHO, J.; LEE, Y.; PARK, M. J.; LEE, W. B. Practical microkinetic modeling approach for methanol synthesis from syngas over a Cu-based catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington DC, v. 58, n. 20, p. 8663–8673, 2019.

145. MÜLLER, P.; VAN EETEN, K.; WINKENWERDER, W.; VAN DER SCHAAF, J.; FILOT, I. Detailed chemomechanistic sensitivity study on the alkoxylation of fatty amines. **International Journal of Chemical Kinetics**, Hoboken, p. 1–11, 2020.

146. ZHOU, D.; WEI, J.; HE, Z. D.; XU, M. L.; CHEN, Y. X.; HUANG, J. Combining single crystal experiments and microkinetic modeling in disentangling thermodynamic,kinetic, and double-layer factors influencing oxygen reduction. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington DC, v. 124, n. 25, p. 13672–13678, 2020.

147. OKAMOTO, H.; KON, W.; MUKOUYAMA, Y. Stationary voltammogram for oxidation of formic acid on polycrystalline platinum. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington DC, v. 108, n. 14, p. 4432–4438, 2004.

148. MACHADO, E. G.; VARELA, H. Kinetic instabilities in electrocatalysis. *In*: **Encyclopedia of interfacial chemistry**. New York: Elsevier, 2018.

149. KOPER, M. T. M.; SLUYTERS, J. H. Instabilities and oscillations in simple models of electrocatalytic surface reactions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 371, n. 1–2, p. 149–159, 1994.

150. STRASSER, P.; EISWIRTH, M.; KOPER, M. T. M. Mechanistic classification of electrochemical oscillators — an operational experimental strategy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 478, n. 1–2, p. 50–66, 1999.

151. NASCIMENTO, M. A.; GALLAS, J. A. C.; VARELA, H. Self-organized distribution of periodicity and chaos in an electrochemical oscillator. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 13, n. 2, p. 441–446, 2011.

152. KOPER, M. T. M. The theory of electrochemical instabilities. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 37, n. 10, p. 1771–1778, 1992.

153. GOJUKI, T.; NUMATA, Y.; MUKOUYAMA, Y.; OKAMOTO, H. Hidden negative differential resistance in the oxidation of formic acid on platinum. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 129, p. 142–151, 2014.

154. GENNERO DE CHIALVO, M. R.; LUQUE, G. C.; CHIALVO, A. C. Formic acid electrooxidation on platinum, resolution of the kinetic mechanism in steady state and evaluation of the kinetic constants. **ChemistrySelect**, Weinheim, v. 3, n. 34, p. 9768–9772, 2018.

155. FREIRE, J. G.; GALLAS, J. A. C. Stern–Brocot trees in cascades of mixed-mode oscillations and canards in the extended Bonhoeffer–van der Pol and the FitzHugh–Nagumo models of excitable systems. **Physics Letters A**, Amsterdam, v. 375, n. 7, p. 1097–1103, 2011.

156. FREIRE, J. G.; GALLAS, J. A. C. Stern–Brocot trees in the periodicity of mixedmode oscillations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 13, n. 26, p. 12191, 2011.

157. RAO, X. B.; CHU, Y. D.; LU-XU; CHANG, Y. X.; ZHANG, J. G. Fractal structures in centrifugal flywheel governor system. **Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation**, Amsterdam, v. 50, p. 330–339, 2017.

158. KLAPCSIK, K.; HEGEDŰS, F. The effect of high viscosity on the evolution of the bifurcation set of a periodically excited gas bubble. **Chaos, Solitons & Fractals**, Amsterdam, v. 104, p. 198–208, 2017.

159. MANCHEIN, C.; ALBUQUERQUE, H. A.; MELLO, L. F. Exploring the dynamics of a third-order phase-locked loop model. **International Journal of Bifurcation and Chaos**, Singapore, v. 28, n. 11, p. 1830038, 2018.

160. GALLAS, J. A. C. Spiking systematics in some CO2 laser models. *In*: ARIMONDO, E.; LIN, C. C.; YELIN, S. F. (org.). Advances in atomic, molecular, and optical Physics. Burlington: Academic Press, 2016. p. 127–191.

161. SACK, A.; FREIRE, J. G.; LINDBERG, E.; PÖSCHEL, T.; GALLAS, J. A. C. Discontinuous spirals of stable periodic oscillations. **Scientific Reports**, London, v. 3, n. 1, p. 3350, 2013.

162. MESKINE, H.; MATERA, S.; SCHEFFLER, M.; REUTER, K.; METIU, H. Examination of the concept of degree of rate control by first-principles kinetic Monte Carlo simulations. **Surface Science**, Amsterdam, v. 603, n. 10–12, p. 1724–1730, 2009.

163. MAO, Z.; CAMPBELL, C. T. Apparent activation energies in complex reaction mechanisms: a simple relationship via degrees of rate control. **ACS Catalysis**, Washington DC, v. 9, n. 10, p. 9465–9473, 2019.

164. ZÜLKE, A. A.; VARELA, H. The effect of temperature on the coupled slow and fast dynamics of an electrochemical oscillator. **Scientific Reports**, London, v. 6, n. 1, p. 24553–24553, 2016.

165. KÖRÖS, E. Monomolecular treatment of chemical oscillation. **Nature**, London, v. 251, n. 5477, p. 703–704, 1974.

166. RUOFF, P. Introducing temperature-compensation in any reaction kinetic oscillator model. **Journal of Interdisiplinary Cycle Research**, India, v. 23, n. 2, p. 92–99, 1992.

167. RUOFF, P. General homeostasis in period- and temperature-compensated chemical clock mutants formed by random selection conditions. **Naturwissenschaften**, Berlin, v. 81, n. 10, p. 456–459, 1994.

168. RUOFF, P. Antagonistic balance in the oregonator: about the possibility of temperature-compensation in the Belousov-Zhabotinsky reaction. **Physica D: Nonlinear Phenomena**, Amsterdam, v. 84, n. 1–2, p. 204–211, 1995.

169. ANGELUCCI, C. A.; VARELA, H.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Activation energies of the electrooxidation of formic acid on Pt(100). **Journal of Physical Chemistry C**, Washington DC, v. 113, n. 43, p. 18835–18841, 2009.

170. NAGAO, R.; EPSTEIN, I. R.; GONZALEZ, E. R.; VARELA, H. Temperature (over)compensation in an oscillatory surface reaction. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington DC, v. 112, n. 20, p. 4617–4624, 2008.

171. SEPA, D. B. Energies of activation of electrode reactions: a revisited problem. *In*: BOCKRIS, J. O'M.; CONWAY, B. E.; WHITE, R. E. (org.). **Modern aspects of electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1996. p. 1–56.

172. CONWAY, B. E.; ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; SHARP, W. B. A. A. Temperature and pressure effects on surface processes at noble metal electrodes. Part 1.—Entropy of chemisorption of H at Pt surfaces. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, London, v. 74, n. 1, p. 1373, 1978.

173. CONWAY, B. E. Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surfacechemical process. **Progress in Surface Science**, Amsterdam, v. 49, n. 4, p. 331–452, 1995.

174. SCHMIDT, T. J.; BEHM, R. J.; GRGUR, B. N.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Formic acid oxidation on pure and Bi-modified Pt(111): temperature effects. **Langmuir**, Washington DC, v. 16, n. 21, p. 8159–8166, 2000.

175. JIANG, J.; KUCERNAK, A. Nanostructured platinum as an electrocatalyst for the electrooxidation of formic acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 520, n. 1–2, p. 64–70, 2002.

176. LIU, Y.; WANG, Y.; DENG, C.; WU, B.; GAO, Y. Kinetic study of formic acid oxidation on carbon supported platinum electrocatalyst. **Electrochemistry**, Tokyo, v. 78, n. 8, p. 662–665, 2010.

177. PERALES-RONDÓN, J. V.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. On the activation energy of the formic acid oxidation reaction on platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Washington DC, v. 742, p. 90–96, 2015.

178. BOWDEN, F. P. The kinetics of the electro-deposition of hydrogen and oxygen. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, London, v. 126, n. 800, p. 107–125, 1929.

179. COHEN, J. L.; VOLPE, D. J.; ABRUÑA, H. D. Electrochemical determination of activation energies for methanol oxidation on polycrystalline platinum in acidic and alkaline electrolytes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 9, n. 1, p. 49–77, 2007.

180. PARSONS, R.; VANDERNOOT, T. The oxidation of small organic molecules. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Amsterdam, v. 257, n. 1–2, p. 9–45, 1988.

181. CARBONIO, E. A.; NAGAO, R.; GONZALEZ, E. R.; VARELA, H. Temperature effects on the oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 11, n. 4, p. 665–670, 2009.

182. SITTA, E.; VARELA, H. Beta oscillations in the electro-oxidation of ethylene glycol on platinum. **Electrocatalysis**, New York, v. 1, n. 1, p. 19–21, 2010.

183. SITTA, E.; NASCIMENTO, M. A.; VARELA, H. Complex kinetics, high frequency oscillations and temperature compensation in the electro-oxidation of ethylene glycol on platinum. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 12, n. 46, p. 15195–15206, 2010.

184. RÁBAI, G.; HANAZAKI, I. Temperature compensation in the oscillatory hydrogen peroxide–thiosulfate–sulfite flow system. **Chemical Communications**, London, v. 103, n. 19, p. 1965–1966, 1999.

185. NOGUEIRA, P. A.; OLIVEIRA, H. C. L.; VARELA, H. Time evolution of the activation energy in a batch chemical oscillator. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington DC, v. 112, n. 48, p. 12412–12415, 2008.

186. KOVACS, K. M.; RABAI, G. Temperature-compensation in pH-oscillators. **Physical Chemistry Chemical Physics**, London, v. 4, n. 21, p. 5265–5269, 2002.