

JÉSSICA ALVES NOGUEIRA

Dinâmica na interface sólido/líquido eletrificada: auto-organização e  
dissolução em eletrocatalisadores de platina

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Área de concentração: Físico-química

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

**Exemplar revisado**

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

São Carlos

Fevereiro de 2020

## RESUMO

Alguns aspectos da dinâmica na interface sólido/líquido eletrificada são explorados nesta tese. Em particular, os estudos estão divididos em dois blocos: as variações auto-organizadas no potencial e a degradação de eletrocatalisadores de platina. Os **Capítulos I e II** foram dedicados à cinética oscilatória autônoma em células a combustível alimentadas com moléculas orgânicas pequenas. Por meio de um eletrodo de referência externo verificamos oscilações no cátodo, que se iniciam, concomitantemente, com a dinâmica na voltagem tanto de uma célula a ácido fórmico quando a metanol direto. A isso atribuímos dois processos de acoplamento: por meio da concentração de prótons e pelo modo de controle do sistema (galvanostático). Para avaliar o efeito da temperatura, minimizamos a interferência do cátodo fazendo do mesmo um eletrodo dinâmico de hidrogênio. Estudamos quatro moléculas:  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  e  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ , sendo que somente a eletro-oxidação deste último não apresentou cinética oscilatória. A relação entre frequência oscilatória e temperatura para as células a metanol e a ácido fórmico seguem uma dependência convencional de Arrhenius, enquanto que com etanol há compensação de temperatura. O comportamento desviante no caso do etanol foi abordado levando em conta seus venenos catalíticos: CO e acetato adsorvidos. Já para o  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ , provavelmente, a ausência de oscilações se deva a sua fraca interação com a Pt. Nos **Capítulos III, IV e V**, exploramos a estabilidade da Pt por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e por microscopia de tunelamento (STM). Primeiramente, avaliamos como a composição de eletrólitos ácidos afeta a dissolução dos planos basais da Pt. Embora a adsorção específica de ânions -  $(\text{H})\text{SO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{Cl}^-$  - diminua a formação de óxidos, isso não implica menos dissolução. Há um balanço entre o potencial termodinâmico do ânion para formação de complexos de Pt e sua influência na formação de óxidos irreversíveis. Exploramos o *annealing* eletroquímico por CO monitorando a dissolução de Pt durante a eletro-oxidação de CO *bulk*. Propusemos que o aumento na dissolução de Pt desencadeada por CO seja devido a vários fenômenos ocorrendo simultaneamente: uma superfície instável por conta da redução dos óxidos; readsorção de CO; e transições de fase dinâmicas na camada de CO adsorvido,  $\text{CO}_{\text{ad}}$ . Como  $\text{CO}_{\text{ad}}$  é também um intermediário durante a eletro-oxidação de  $\text{CH}_3\text{OH}$  e  $\text{HCOOH}$ , avaliamos o efeito dessas reações na estabilidade da Pt. Em ambos os casos há um aumento na dissolução, atribuído a seus principais intermediários: CO e formiato adsorvidos. Por fim, unimos os dois blocos deste trabalho ao avaliarmos oscilações e estabilidade. Na janela de potencial na qual a eletro-oxidação oscilatória de  $\text{CH}_3\text{OH}$  e  $\text{HCOOH}$  ocorre não há dissolução de Pt: há o processo de autolimpeza do eletrodo sem um dos principais mecanismos de degradação do mesmo.

## ABSTRACT

Some aspects of the dynamics at the electrified solid/liquid interface are explored in this thesis. In particular, the studies are divided into two main parts: the self-organized variations in potential and the degradation of platinum electrocatalysts. **Chapters I and II** deal with autonomous oscillatory kinetics in fuel cells based on the electro-oxidation of small organic molecules. Using an external reference electrode, we observed oscillations at the cathode, which start simultaneously with the dynamics in the voltage of a direct formic acid and methanol fuel cells. We attribute this phenomenon to two coupling processes: through the concentration of protons and the system control mode (galvanostatic). To evaluate the temperature effect, the cathode interference was minimized by using it as a dynamic hydrogen electrode. We studied four molecules:  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , and  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ , and only the electro-oxidation of the latter did not exhibit oscillatory kinetics. The relationship between oscillatory frequency and temperature during the methanol and formic acid electro-oxidation followed a conventional Arrhenius dependence, whereas with ethanol there was temperature compensation. The atypical behavior of ethanol was addressed taking into account its main catalytic poisons: adsorbed CO and acetate. The absence of oscillations during dimethyl ether electro-oxidation is probably due to its weak interaction with Pt surface. **Chapters III, IV, and V** explore Pt stability by means of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and by scanning tunneling microscopy (STM). First, we evaluated how the composition of acid electrolytes affects the dissolution of the basal planes of Pt. Although specific anion adsorption -  $(\text{H})\text{SO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , and  $\text{Cl}^-$  - decreases the oxide formation, it does not imply less dissolution. There is a balance between the thermodynamic potential of the anion towards Pt complex formation and its influence on irreversible oxide formation. We explored the CO electrochemical annealing process by monitoring Pt dissolution during bulk CO electro-oxidation. We proposed that the increase in Pt dissolution triggered by CO is due to several phenomena occurring simultaneously: an unstable surface due to the reduction of oxides; CO readsorption; and dynamic phase transitions at the adsorbed CO adlayer. Since CO is also an intermediate during the electro-oxidation of  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{HCOOH}$ , we evaluated the effect of these reactions on Pt stability. In both cases, there is an increase in dissolution, attributed to its main intermediates: adsorbed CO and formate. Finally, we overlapped the two parts of this work by evaluating oscillations and stability. In the potential window where the oscillatory electro-oxidation of  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{HCOOH}$  takes place, there is no Pt dissolution: there is the self-cleaning process of the electrode without one of its main degradation mechanisms.

## Capítulo 0. Preâmbulo

Ao longo de cinco anos de doutoramento, dediquei-me ao estudo de como processos auto-organizados na interface sólido/líquido eletrificada podem ser uma ferramenta para obtenção de mais informações sobre reações que ocorrem em células a combustível ou, até mesmo, uma estratégia para aumentar a eficiência das mesmas. Importante notar que, durante oscilações autônomas de potencial e/ou transientes dirigidos (como voltametrias), não apenas as espécies adsorvidas ou próximas ao eletrodo variam ao longo do tempo, a superfície metálica também está sujeita a processos que levam a mudanças estruturais, primordialmente, devido a sua dissolução/redeposição. Ou seja, a interface está constantemente se alterando, e conhecer as condições iniciais do sistema é um desafio.

Minha imersão nos temas que permeiam esta tese começou em 2013, durante o mestrado, já sob a orientação do Prof. Hamilton Varela, onde avaliamos cinética oscilatória em células a combustível alimentadas com  $H_2/CO$  e com eletrocatalisadores anódicos contendo paládio e, em colaboração com o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Kai Sundmacher (*Max Planck Institute for Dynamics of Complex Technical Systems*, Magdeburg - Alemanha), em células a combustível alimentadas diretamente com metanol. Este último tópico se transformou no projeto do meu doutorado, dinâmica oscilatória autônoma durante a eletro-oxidação de diferentes moléculas orgânicas em reatores do tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*), que foi contemplado com financiamento FAPESP (#2015/09295-9). Provenientes do projeto regular do doutorado, temos um *communication* e um artigo regular já devidamente publicados:

- 1) Jéssica A. Nogueira, Hamilton Varela. Voltage inversion caused by self-organized oscillations in a direct formic acid fuel cell. *Matters* **2017**, 10.19185/matters.201705000005;
- 2) Jéssica A. Nogueira, Katharina Krischer, Hamilton Varela. Coupled dynamics of anode and cathode in proton-exchange membrane fuel cells. *ChemPhysChem* **2019**, 20, 3081-3088.

Este em colaboração com a prof. Katharina Krischer (*Technical University of Munich, Department of Physics*, Garching – Alemanha), deixo aqui meu agradecimento as discussões que tivemos ao longo da confecção desse trabalho. Além de um manuscrito em preparação:

- 3) Jéssica A. Nogueira, Hamilton Varela. Oscillatory kinetics on direct carbon-containing fuel cells: temperature effect, *in preparation*.

A partir de junho de 2017, cogitamos um estágio no exterior. Dentre as opções surgiu o grupo do Dr. Nenad Markovic (*Argonne National Laboratory, Material Science Division, Lemont - EUA*), onde haveria a possibilidade de estudar os processos de dissolução, um dos principais mecanismos de degradação de eletrocatalisadores. Submetemos um projeto solicitando uma Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior que foi, não muito tempo depois, concedida (BEPE – FAPESP, #2017/17644-9). A colaboração teve seu início em outubro de 2017 e, juntamente com o grupo do Dr. Markovic, desenvolvemos durante um ano o projeto de doutorado sanduíche sobre a estabilidade de eletrodos de platina frente à eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas. Temos um artigo já publicado e três manuscritos que já se encontram em revisão entre os autores:

- 4) Dusan D. Tripkovic, Ksenija Dj. Popovic; Vladislava M. Jovanovic, Jéssica A. Nogueira, Hamilton Varela, Pietro P. Lopes, Dusan Strmcnik, Vojislav R. Stamenkovic, Nenad M. Markovic. Tuning of catalytic properties for electrooxidation of small organic molecules on Pt-based thin films via controlled thermal treatment. *Journal of Catalysis* **2019**, 371, 96-105;
- 5) Jéssica A. Nogueira, Pietro P. Lopes, Dusan Tripkovic, Dusan Strmcnik, Vojislav R. Stamenkovic, Hamilton Varela, Nenad M. Markovic. Acid electrolyte composition effect on Pt stability: anions, *in preparation*;
- 6) Jéssica A. Nogueira, Pietro P. Lopes, Dusan Tripkovic, Dusan Strmcnik, Vojislav R. Stamenkovic, Hamilton Varela, Nenad M. Markovic. The role of the continuous CO electro-oxidation on Pt dissolution: a deeper understanding of the electrochemical CO annealing process, *in preparation*;
- 7) Jéssica A. Nogueira, Pietro P. Lopes, Nenad M. Markovic, Hamilton Varela. Far-from equilibrium active and stable electrochemical interfaces for the electro-oxidation of small organic molecules, *in preparation*.

Dado o histórico apresentado, organizei a tese na forma de coletânea de artigos, publicados ou em fase de redação: os **Capítulos I e II** são provenientes do meu projeto regular, enquanto que os **Capítulos III, IV e V** do projeto desenvolvido no *Argonne National Laboratory*, EUA. Em um primeiro momento, diria que a mesma possui dois temas não correlatos: cinética oscilatória em células a combustível e estabilidade de eletrodos de platina. Contudo, por uma perspectiva mais abrangente, vejo que trabalhamos com interfaces eletroquímicas, que, via de regra, estão sujeitas a uma infinidade de processos dinâmicos quando afastadas do estado de equilíbrio termodinâmico: seja por meio de adsorbatos que se

revezam na superfície a fim de se manter uma corrente constante ou um material eletródico, cujo estado de oxidação varia ao longo de ciclos de potencial, sendo passível de dissolução.

## Capítulo VI. Conclusões gerais e perspectivas

Nesta tese abordamos como a interface eletrodo/eletrólito durante processos eletroquímicos está sujeita a constantes alterações. No **Capítulo I**, por meio de um eletrodo de referência externo acoplado a uma DMFC ou a uma DFAFC, verificamos que a cinética oscilatória das reações anódicas induz oscilações nos cátodos desses dispositivos. Apontamos como prováveis causas desse fenômeno: i) o acoplamento químico, a eletro-oxidação oscilatória do metanol (DMFC) e do ácido fórmico (DFAFC) leva a oscilações na concentração de prótons, que por sua vez, induz aumentos periódicos no sobrepotencial da reação de redução do oxigênio no cátodo; e ii) ao acoplamento elétrico, por meio do controle galvanostático das células. Esses resultados apontam que a dinâmica de um processo pode promover (ou mesmo inibir) um outro, desde que fornecidos os meios de troca de informação entre eles.

O efeito da temperatura na eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas – metanol, ácido fórmico, etanol e dimetil éter – foi avaliado tanto em condições convencionais quanto oscilatórias no **Capítulo II**. Durante as varreduras lineares de potencial, observamos para todos os casos que o sobrepotencial diminui e as densidades de corrente aumentam com o aumento da temperatura. A diminuição no sobrepotencial está associada, primariamente, à formação de espécies oxigenadas na superfície de platina em menores potenciais, e as maiores densidades de corrente se devem ao aumento na constante de velocidade de todas as etapas dessas reações. Já em regime oscilatório, importantes diferenças vem à tona. Observamos que a frequência de oscilação aumenta com a temperatura para a eletro-oxidação de metanol e de ácido fórmico, enquanto que, no caso do etanol, não se observou uma tendência tão clara. Nos dois primeiros casos, as oscilações advêm da interrelação de duas isotermas de adsorção,  $\text{CO}_{\text{ad}}$  e  $\text{OH}_{\text{ad}}$ , mediada pelo potencial do eletrodo. As limitações cinéticas envolvidas na eletro-oxidação de etanol são mais intensas quando comparadas com as de metanol e de ácido fórmico devido à baixa eficiência de eletrodos de Pt na quebra da ligação C-C; contudo, outra isoterma, a do  $\text{CH}_3\text{COO}_{\text{ad}}$ , intensifica o efeito de um pequeno recobrimento de  $\text{CO}_{\text{ad}}$ , promovendo as condições para que cinética oscilatória ocorra. Por fim, diferentemente do etanol, onde a formação de ácido acético e acetaldeído pode prover a corrente exigida durante a cinética oscilatória, o dimetil éter parece não ser contemplado com uma etapa capaz de suprir a demanda de elétrons, daí a ausência de oscilações neste último caso. Os resultados do **Capítulo II** (assim como os do **Capítulo I**), não são um fim em si, mas destacam a possibilidade de se explorar como a manifestação ou a ausência de dinâmica oscilatória pode prover mais informações sobre

o mecanismo de reações importantes para eletrocatalise. Além disso, pela primeira vez, apresentamos a ocorrência de cinética oscilatória a 70 °C durante a eletro-oxidação de ácido fórmico. Isso demonstra que tal comportamento é possível em condições mais práticas e pode ser uma estratégia para se aumentar a eficiência média ou ser um meio para se recuperar a atividade de eletrodos por meio das oscilações como protocolos de reativação.

Nos **Capítulos III, IV e V**, por meio da técnica de ICP-MS *on line*, conseguimos obter informações sobre a dissolução de Pt em condições bem definidas durante diferentes processos eletroquímicos. Para avaliar as correlações entre a estrutura e a estabilidade, usamos monocristais de Pt: Pt(111), (100) e (110). Primeiramente, alteramos a composição do eletrólito base ( $\text{HClO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ) adicionando uma dada quantidade de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ou  $\text{HCl}$ , avaliando, portanto, a força de adsorção de ânions e seu modo de coordenação à superfície de Pt. Vimos que, embora, como regra geral, a adsorção específica de ânions diminua a formação de óxidos de Pt, isso não implica menos dissolução. Dois pontos principais foram levantados para explicar o efeito dos ânions na dissolução de Pt: sua capacidade de formar complexos de Pt e sua influência na formação de óxidos irreversíveis de Pt. Devemos destacar que, em alguns casos, a tendência para Pt(111) e (110) não é observada em Pt(100) e *vice-versa*, destacando a importância de estudar superfícies modelos em eletrocatalise. Foi o caso, por exemplo, da adsorção de acetato, onde há uma diminuição na dissolução durante a varredura reversa da voltametria cíclica para Pt(111) e (110), enquanto que em Pt(100) houve um aumento.

Mostramos que a dissolução devido à eletro-oxidação contínua de CO ocorre na varredura negativa de potencial na região onde ânions são deslocados da superfície, PtOH, pela readsorção de CO. Em Pt(111) e (110), à medida que a concentração de CO aumenta, a dissolução de Pt aumenta proporcionalmente. Novamente, a Pt(100) se mostrou destoante, já que neste caso a dissolução apresentou um valor máximo em 10 % de CO. Com o auxílio de experimentos de *stripping* de CO e de salto de potencial, propusemos que a dissolução de Pt desencadeada por CO se deve, *a priori*, a três fatores: i) uma superfície de Pt instável logo após a redução da maior parte do PtO; ii) rápida readsorção CO após a remoção dos ânions adsorvidos; e iii) transições de fase dinâmicas na camada de  $\text{CO}_{\text{ad}}$ , dependendo da concentração dessa espécie no eletrólito, além do potencial e da estrutura do eletrodo. Adicionalmente, durante a eletro-oxidação do ácido fórmico e do metanol observou-se um considerável aumento na dissolução da Pt em comparação com o eletrólito livre desses compostos orgânicos, o que foi explicado levando em consideração seus principais intermediários reacionais:  $\text{HCOO}_{\text{ad}}$  e  $\text{CO}_{\text{ad}}$ .



Por fim, investigamos a relação entre oscilações e estabilidade. No intervalo de potencial no qual as oscilações ocorrem, não houve dissolução mensurável de Pt, ou seja, temos o processo chamado de autolimpeza, sem a degradação do eletrodo por conta de sua dissolução.

Os resultados de estabilidade apresentados ao longo deste trabalho abrem uma miríade de indagações que podem e devem ser abordadas em estudos futuros. Em particular, as seguintes perspectivas podem ser apontadas:

- i) Qual o efeito dos ânions na estabilidade da Pt se mantivermos seu modo de coordenação à superfície da Pt e mudarmos sua energia de adsorção? Os halogênios seriam um ponto de partida.
- ii) Explorar por métodos espectroscópicos como a adsorção de CO, em cada plano basal da Pt, responde a menores pressões parciais de CO (a maioria dos trabalhos na literatura lidam com soluções saturadas de CO). Isso pode trazer mais dados sobre por que a dissolução em Pt(111) e (110) aumenta com o aumento na [CO], enquanto que em Pt(100) há um máximo em 10 % de CO.
- iii) Durante a eletro-oxidação de metanol e ácido fórmico observamos um aumento na dissolução de Pt. Isso mostra que para usarmos essas reações em dispositivos eletroquímicos práticos, precisamos desenvolver não apenas catalisadores mais ativos, mas também mais estáveis. O mesmo se aplica à eletro-oxidação de CO *bulk* ou de H<sub>2</sub> contaminado por CO.
- iv) Avaliar se o processo de autolimpeza do eletrodo durante oscilações autônomas de potencial se mostra efetivo para reativar células a combustível, comparando sua atividade inicial, após sua operação em regime estacionário, e, por fim, após ser submetida a dinâmica oscilatória. Essa pode ser uma estratégia para otimizar a relação entre a eficiência faradaica e a vida útil de dispositivos eletroquímicos.

## REFERÊNCIAS

---

- <sup>1</sup> BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: Fundamentals and applications**. New York: John Wiley, 1980.
- <sup>2</sup> KULIKOVSKY, A. A.; BERG, P. Positioning of a reference electrode in a PEM fuel cell. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 8, p. F843-F848, 2015.
- <sup>3</sup> LI, G.; PICKUP, P. G. Measurement of single electrode potentials and impedances in hydrogen and direct methanol PEM fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 4119-4126, 2004.
- <sup>4</sup> BAUMGARTNER, W. R.; PARZ, P.; FRASER, S. D.; WALLNÖFER, E.; HACKER, V. Polarization study of a PEMFC with four reference electrodes at hydrogen starvation conditions. **Journal of Power Sources**, v. 182, p. 413-421, 2008.
- <sup>5</sup> RABISSI, C.; BRIGHTMAN, E.; HINDS, G.; CASALEGNO, A. In operando investigation of anode overpotential dynamics in direct methanol fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 40, p. 18221-18225, 2016.
- <sup>6</sup> UHM, S.; CHUNG, S. T.; LEE, J. Characterization of direct formic acid fuel cells by Impedance Studies: In comparison of direct methanol fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 178, p. 34-43, 2008.
- <sup>7</sup> ENGBRETSSEN, E.; HINDS, G.; MEYER, Q.; MASON, T.; BRIGHTMAN, E.; CASTANHEIRA, L.; SHEARING, P. R.; BRETT, D. J. L. Localised electrochemical impedance measurements of a polymer electrolyte fuel cell using a reference electrode array to give cathode-specific measurements and examine membrane hydration dynamics. **Journal of Power Sources**, v. 382, p. 38-44, 2018.
- <sup>8</sup> PAGANIN, V. A.; SITTA, E.; IWASITA, T.; VIELSTICH, W. Methanol crossover effect on the cathode potential of a direct PEM fuel cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 1239-1243, 2005.
- <sup>9</sup> LEE, J.; CHRISTOPH, J.; STRASSER, P.; EISWIRTH, M.; ERTL, G. Existence regions of spatiotemporal patterns in the electro-oxidation of formic acid. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, p. 935-938, 2003.
- <sup>10</sup> CHRISTOPH, J.; NOH, T.; LEE, J.; STRASSER, P.; EISWIRTH, M. Spatiotemporal self-organization in the oscillatory HCOOH oxidation on a Pt ribbon electrode – Theory and experiments. **Surface Science**, v. 603, n. 10-12, p. 1652-1661, 2009.
- <sup>11</sup> KISS, I. Z.; MUNJAL, N.; MARTIN, R. S. Synchronized current oscillations of formic acid electro-oxidation in a microchip-based dual-electrode flow cell. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 2, p. 395-403, 2009.
- <sup>12</sup> MOTA-LIMA, A.; GONZALEZ, E. R.; EISWIRTH, M. Complex electrooxidation of formic acid on palladium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 7, p. 1208-1217, 2014.

- 
- <sup>13</sup> LEE, J.; EICKES, C.; EISWIRTH, M.; ERTL, G. Electrochemical oscillations in the methanol oxidation on Pt. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 13-14, p. 2297-2301, 2002.
- <sup>14</sup> 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**, v. 642, n. 1, p. 17-21, 2010.
- <sup>15</sup> 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**, v. 120, p. 22365-22374, 2016.
- <sup>16</sup> NAGAO, R.; EPSTEIN, I. R.; GONZALEZ, E. R.; VARELA, H. Temperature (over)compensation in an oscillatory surface reaction. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, p. 4617-4624, 2008.
- <sup>17</sup> ZÜLKE, A. A.; VARELA, H. The effect of temperature on the coupled slow and fast dynamics of an electrochemical oscillator. **Scientific Reports**, v. 6, p. 24553, 2016.
- <sup>18</sup> LEE, J.; STRASSER, P.; EISWIRTH, M.; ERTL, G. On the origin of oscillations in the electrocatalytic oxidation of HCOOH on a Pt electrode modified by Bi deposition. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 501-508, 2001.
- <sup>19</sup> SALLUM, L. F.; MOTA-LIMA, A.; GONZALEZ, E. R. Galvano- and potentiodynamic studies during ethanol electro-oxidation reaction in acid vs. alkaline media: energy dissipation and blocking nature of potassium. **Electrochimica Acta**, v. 293, p. 247-259, 2019.
- <sup>20</sup> NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. The dual pathway in action: decoupling parallel routes for CO<sub>2</sub> production during the oscillatory electro-oxidation of methanol. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 8294-8298, 2012.
- <sup>21</sup> HANKE-RAUSCHENBACH, R.; MANGOLD, M.; SUNDMACHER, K. Nonlinear dynamics of fuel cells: a review. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 27, p. 23-52, 2011.
- <sup>22</sup> ZHANG, J.; DATTA, R. Sustained potential oscillations in proton exchange membrane fuel cells with PtRu as anode catalyst. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 11, p. A1423-A1431, 2002.
- <sup>23</sup> ZHANG, J.; DATTA, R. Higher power output in a PEMFC operating under autonomous oscillatory conditions in the presence of CO. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 7, n. 3, p. A37-A40, 2004.
- <sup>24</sup> LU, H.; RIHKO-STRUCKMANN, L.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; SUNDMACHER, K. Improved electrochemical CO removal via potential oscillations in serially connected PEM fuel cells with PtRu anodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 1184-1191, 2009.
- <sup>25</sup> MOTA, A.; GONZALEZ, E. R.; EISWIRTH, M. Kinetic insights over a PEMFC operating on stationary and oscillatory states. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 13773-13782, 2011.

- 
- <sup>26</sup> MOTA, A.; EISWIRTH, M.; GONZALEZ, E. R. Enhanced efficiency of CO-containing hydrogen electrooxidation with autonomous oscillations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 24, p. 12495-12501, 2013.
- <sup>27</sup> LOPES, P. P.; TICIANELLI, E. A.; VARELA, H. Potential oscillations in a proton exchange membrane fuel cell with a Pd-Pt/C anode. **Journal of Power Sources**, v. 196, p. 84-89, 2011.
- <sup>28</sup> NOGUEIRA, J. A.; VARELA, H. Voltage oscillations in a polymer electrolyte membrane fuel cell with Pd-Pt/C and Pd/C anodes. **ChemistryOpen**, v. 6, p. 629-636, 2017.
- <sup>29</sup> NOGUEIRA, J. A.; ARIAS, I. K. P.; VIDAKOVIC-KOCH, T.; VARELA, H.; SUNDMACHER, K. Autonomous voltage oscillations in a direct methanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, v. 212, p. 545-552, 2016.
- <sup>30</sup> MOTA-LIMA, A.; SILVA, D. R.; GASPAROTTO, L. H. S.; GONZALEZ, E. R. Stationary and damped oscillations in a direct formic acid fuel cell (DFAFC) using Pt/C. **Electrochimica Acta**, v. 235, p. 135-142, 2017.
- <sup>31</sup> NOGUEIRA, J. A.; VARELA, H. Voltage inversion caused by self-organized oscillations in a direct formic acid fuel cell. **Matters**, 2017. (DOI: 10.19185/matters.201705000005).
- <sup>32</sup> NOGUEIRA, J. A.; KRISCHER, K.; VARELA, H. Coupled dynamics of anode and cathode in proton-exchange membrane fuel cells. **ChemPhysChem**, v. 20, p. 3081-3088, 2019.
- <sup>33</sup> PAGANIN, V. A.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 26, n. 3, p. 297-304, 1996.
- <sup>34</sup> UHM, S.; LEE, H. J.; LEE, J. Understanding underlying processes in formic acid fuel cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 9326-9336, 2009.
- <sup>35</sup> 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**, v. 22, p. 10399-10408, 2006.
- <sup>36</sup> 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**, v. 45, p. 981-985, 2006.
- <sup>37</sup> 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**, 2019. In press.
- <sup>38</sup> EISWIRTH, M.; BÜRGER, J.; STRASSER, P.; ERTL, G. Oscillating Langmuir-Hinshelwood mechanisms. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, p. 19118-19123, 1996.

- 
- <sup>39</sup> KOPER, M. T. M. Non-linear phenomena in electrochemical systems. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 94, p. 1369-1378, 1998.
- <sup>40</sup> STRASSER, P.; EISWIRTH, M.; KOPER, M. T. M. Mechanistic classification of electrochemical oscillators - an operational experimental strategy. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 478, p. 50-66, 1999.
- <sup>41</sup> KRISCHER, K. Principles of spatial and temporal pattern formation in electrochemical systems. In: CONWAY B.E., BOCKRIS J.O., WHITE R.E. (Ed.). **Modern Aspects of Electrochemistry**. Boston: Springer, 2002. v. 32, p. 1-142.
- <sup>42</sup> KRISCHER, K.; VARELA, H. Oscillations and other dynamic instabilities, In: VIELSTICH, W.; LAMM, A.; GASTEIGER, H. A. (Ed.). **Handbook of fuel cells: fundamentals, technology, applications**. Chichester: John Wiley and Sons, 2003. v. 2, p. 679-701.
- <sup>43</sup> COUTANCEAU, C.; BARANTON, S. Electrochemical conversion of alcohols for hydrogen production: a short overview. **WIREs Energy & Environment**, v. 5, p. 388-400, 2016.
- <sup>44</sup> JEONG, K. J.; MIESSE, C. M.; CHOI, J. H.; LEE, J.; HAN, J.; YOON, S. P.; NAM, S. W.; LIM, T. H.; LEE, T. G. Fuel crossover in direct formic acid fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 168, n. 1, p. 119-125, 2007.
- <sup>45</sup> RICHTER, P. H.; REHMUS, P.; ROSS, J. Control and dissipation in oscillatory chemical engines. **Progress of Theoretical Physics**, v. 66, n. 2, p. 385-405, 1981.
- <sup>46</sup> LAZAR, J. G.; ROSS, J. Changes in mean concentration, phase shifts, and dissipation in a forced oscillatory reaction. **Science**, v. 247, n. 4939, p. 189-192, 1990.
- <sup>47</sup> DU, C. Y.; ZHAO, T. S.; YANG, W. W. Effect of methanol crossover on the cathode behavior of a DMFC: A half-cell investigation. **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 5266-5271, 2007.
- <sup>48</sup> CARNES, B.; SPERNJAK, D.; LUO, G.; HAO, L.; CHEN, K. S.; WANG, C.; MUKUNDAN, R.; BORUP, R. L. Validation of a two-phase multidimensional polymer electrolyte membrane fuel cell computational model using current distribution measurements. **Journal of Power Sources**, v. 236, p. 126-137, 2013.
- <sup>49</sup> SUI, P. C.; KUMAR, S.; DJILALI, N. Advanced computational tools for PEM fuel cell design: Part 2. Detailed experimental validation and parametric study. **Journal of Power Sources**, v. 180, n. 1, p. 423-432, 2008.
- <sup>50</sup> BASU, S.; WANG, C.; CHEN, K. S. Analytical model of flow maldistribution in polymer electrolyte fuel cell channels. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 23, p. 6145-6154, 2010.
- <sup>51</sup> CELIK, S.; MAT, M. D. Measurement and estimation of species distribution in a direct methanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 5, p. 2151-2159, 2010.

- 
- <sup>52</sup> LOBATO, J.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A.; PINAR, F. J.; ÚBEDA, D. Study of flow channel geometry using current distribution measurement in a high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 9, p. 4209-4217, 2011.
- <sup>53</sup> TANIGUCHI, A.; AKITA, T.; YASUDA, K.; MIYAZAKI, Y. Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation. **Journal of Power Sources**, v. 130, n. 1-2, p. 42-49, 2004.
- <sup>54</sup> KUNZE, J.; STIMMING, U. Electrochemical versus heat-engine energy technology: a tribute to Wilhelm Ostwald's visionary statements. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, p. 9230-9237, 2009.
- <sup>55</sup> LAMY, C. From hydrogen production by water electrolysis to its utilization in a PEM fuel cell or in a SO fuel cell: some considerations on the energy efficiencies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 34, p. 15415-15425, 2016.
- <sup>56</sup> GRÖGER, O.; GASTEIGER, H. A.; SUCHSLAND, J. Review-electromobility: batteries or fuel cells? **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 14, p. A2605-A2622, 2015.
- <sup>57</sup> 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. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 46, p. 17886-17892, 2004.
- <sup>58</sup> SHINNAR, R. The hydrogen economy, fuel cells, and electric cars. **Technology in Society**, v. 25, n. 4, p. 455-476, 2003.
- <sup>59</sup> DEMIRCI, U. B. Direct liquid-feed fuel cells: thermodynamic and environmental concerns. **Journal of Power Sources**, v. 169, n. 2, p. 239-246, 2007.
- <sup>60</sup> KREWER, U.; VIDA KOVIC-KOCH, T.; RIHKO-STRUCKMANN, L. Electrochemical oxidation of carbon-containing fuels and their dynamics in low-temperature fuel cells. **ChemPhysChem**, v. 12, p. 2518-2544, 2011.
- <sup>61</sup> KANG, Y.; YANG, P.; MARKOVIC, N. M.; STAMENKOVIC, V. R. Shaping electrocatalysis through tailored nanomaterials. **Nano Today**, v. 11, n. 5, p. 587-600, 2016.
- <sup>62</sup> SCHULTZ, T.; KREWER, U.; SUNDMACHER, K. Impact of electrode kinetics on the dynamic response of a DMFC to change of methanol feed concentration. **Journal of Power Sources**, v. 165, n. 1, p. 138-151, 2007.
- <sup>63</sup> KREWER, U.; KAMAT, A.; SUNDMACHER, K. Understanding the dynamic behaviour of direct methanol fuel cells: response to step changes in cell current. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 609, n. 2, p. 105-119, 2007.
- <sup>64</sup> MAJIDI, P.; PICKUP, P. G. Sinusoidal potential cycling operation of a direct ethanol fuel cell to improving carbon dioxide yields. **Journal of Power Sources**, v. 268, p. 439-442, 2014.

- 
- <sup>65</sup> MAJIDI, P.; PICKUP, P. G. Improving carbon dioxide yields and cell efficiencies for ethanol oxidation by potential scanning. **Journal of Power Sources**, v. 269, p. 173-179, 2014.
- <sup>66</sup> MOTA, A.; GONZALEZ, E. R. Enhanced efficiency with autonomous oscillations: challenges for DAFC. **ECS Transactions**, v. 58, n. 1, p. 1879-1884, 2013.
- <sup>67</sup> MÜLLER, J. T.; URBAN, P. M.; HÖLDERICH, W. F.; COLBOW, K. M.; ZHANG, J.; WILKINSON, D. P. Electro-oxidation of dimethyl ether in a polymer-electrolyte-membrane fuel cell. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 11, p. 4058-4060, 2000
- <sup>68</sup> SCHMIDT, T. J.; STAMENKOVIC, V.; ROSS Jr., P. N.; MARKOVIC, N. M. Temperature dependent surface electrochemistry on Pt single crystals in alkaline electrolyte. Part 3. The oxygen reduction reaction. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, p. 400-406, 2003.
- <sup>69</sup> GURAU, B.; SMOTKIN, E. S. Methanol crossover in direct methanol fuel cells: a link between power and energy density. **Journal of Power Sources**, v. 112, n. 2, p. 339-352, 2002.
- <sup>70</sup> SONG, S. Q.; ZHOU, W. J.; LI, W. Z.; SUN, G.; XIN, Q.; KONTOU, S.; TSIKARAS, P. Direct methanol fuel cells: methanol crossover and its influence on single DMFC performance. **Ionics**, v. 10, p. 458-462, 2004.
- <sup>71</sup> HAN, J.; LIU, H. Real time measurements of methanol crossover in a DMFC. **Journal of Power Sources**, v. 164, n. 1, p. 166-173, 2007.
- <sup>72</sup> IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22-23, p. 3663-3674, 2002.
- <sup>73</sup> BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; IWASITA, T. New insight into the pathways of methanol oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 10, p. 843-846, 2003.
- <sup>74</sup> HOUSMANS, T. H. M.; WONDERS, A. H.; KOPER, M. T. M. Structure sensitivity of methanol electrooxidation pathways on platinum: an on-line electrochemical mass spectrometry study. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 20, p. 10021-10031, 2006.
- <sup>75</sup> 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**, v. 9, p. 49-77, 2007.
- <sup>76</sup> CHEN, Y. X.; MIKI, A.; YE, S.; SAKAI, H.; OSAWA, M. Formate, an active intermediate for direct oxidation of methanol on Pt electrode. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 3680-3681, 2003.
- <sup>77</sup> GILROY, D.; CONWAY, B. E. Surface oxidation and reduction of platinum electrodes: coverage, kinetic and hysteresis studies. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 875-890, 1968.

- 
- <sup>78</sup> IMBIHL, R.; ERTL, G. Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 697-733, 1995.
- <sup>79</sup> 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**, v. 11, p. 665-670, 2009.
- <sup>80</sup> HARTL, F. W.; ZÜLKE, A. A.; FONTE, B. J.; Varela, H. Temperature dependence of the evolving oscillations along the electrocatalytic oxidation of methanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 800, p. 99-105, 2017.
- <sup>81</sup> NAGAO, R.; SITTA, E.; VARELA, H. Stabilizing nonstationary electrochemical time series. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 50, p. 22262-22268, 2010.
- <sup>82</sup> 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**, v. 12, p. 15195-15206, 2010.
- <sup>83</sup> CHOJAK-HALSEID, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Methanol oxidation over a Pt/C catalyst at high temperatures and pressure: an online electrochemical mass spectrometry study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 22573-22581, 2010.
- <sup>84</sup> 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**, v. 742, p. 90-96, 2015.
- <sup>85</sup> SONG, S.; ZHOU, W.; LIANG, Z.; CAI, R.; SUN, G.; XIN, Q.; STERGIOPOULOS, V.; TSIKAKARAS, P. The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 55, n. 1, p. 65-72, 2005.
- <sup>86</sup> ZHU, Y.; HA, S. Y.; MASEL, R. I. High power density direct formic acid fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 130, p. 8-14, 2004.
- <sup>87</sup> PELL, W. G.; ZOLFAGHARI, A.; CONWAY, B. E. Capacitance of the double-layer at polycrystalline Pt electrodes bearing a surface-oxide film. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 532, p. 13-23, 2002.
- <sup>88</sup> AKHAIRI, M. A. F.; KAMARUDIN, S. K. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): an overview, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 4214-4228, 2016.
- <sup>89</sup> WANG, H.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electro-oxidation on carbon-supported Pt, PtRu and Pt<sub>3</sub>Sn catalysts: A quantitative DEMS study. **Journal of Power Sources**, v. 154, p. 351-359, 2006.
- <sup>90</sup> BRAUNCHWEIG, B.; HIBBITTS, D.; NEUROCK, M.; WIECKOWSKI, A. Electrocatalysis: a direct alcohol fuel cell and surface science perspective. **Catalysis Today**, v. 202, p. 197-209, 2013.



- 
- <sup>91</sup> ALTARAWNEH, R. M.; MAJIDI, P.; PICKUP, P. G. Determination of the efficiency of ethanol oxidation in a proton exchange membrane electrolysis cell. **Journal of Power Sources**, v. 351, p. 106-114, 2017.
- <sup>92</sup> MARTINS, C. A.; FERNÁNDEZ, P. S.; TROIANI, H. E.; MARTINS, M. E.; CAMARA, G. A. Ethanol vs. glycerol: understanding the lack of correlation between the oxidation currents and the production of CO<sub>2</sub> on Pt nanoparticles. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 717-718, p. 231-236, 2014.
- <sup>93</sup> SUN, S.; HALSEID, M. C.; HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperature and pressure: a high-temperature/high-pressure DEMS study. **Journal of Power Sources**, v. 190, n. 1, p. 2-13, 2009.
- <sup>94</sup> SILVA, M. F.; BATISTA, B. C.; BOSCHETO, E.; VARELA, H.; CAMARA, G. A. Electrooxidation of ethanol on Pt and PtRu surfaces investigated by ATR surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 5, p. 831-837, 2012.
- <sup>95</sup> HEINEN, M.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Ethanol, acetaldehyde and acetic acid adsorption/electrooxidation on a Pt thin film electrode under continuous electrolyte flow: an in situ ATR-FTIRS flow cell study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 21, p. 9850-9864, 2010.
- <sup>96</sup> NONAKA, H.; MATSUMURA, Y. Electrochemical oxidation of carbon monoxide, methanol, formic acid, ethanol, and acetic acid on a platinum electrode under hot aqueous conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 520, n. 1-2, p. 101-110, 2002.
- <sup>97</sup> CHEN, S.; SCHELL, M. A comparison of multistability in the electrocatalyzed oxidations of methanol and ethanol in acid and alkaline solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 478, n. 1-2, p. 108-117, 1999.
- <sup>98</sup> CHEN, S.; SCHELL, M. Bistability and excitability in the electrochemical oxidation of ethanol. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 4773-4780, 1999.
- <sup>99</sup> HAN, L.; JU, H.; XU, Y. Ethanol electro-oxidation: cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic oscillation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 15156-15163, 2012.
- <sup>100</sup> SALLUM, L. F.; GONZALEZ, E. R.; FELIU, J. M. Potential oscillations during electro-oxidation of ethanol on platinum in alkaline media: The role of surface sites. **Electrochemistry Communications**, v. 72, p. 83-86, 2016.
- <sup>101</sup> SALLUM, L. F.; GONZALEZ, E. R.; MOTA-LIMA, A. Quantifying the turnover frequency for ethanol electro-oxidation on polycrystalline Pt in acid and alkaline media. **Electrochemistry Communications**, v. 90, p. 26-29, 2018.
- <sup>102</sup> SILVA, M. F.; DELMONDE, M. V. F.; BATISTA, B. C.; BOSCHETO, E.; VARELA, H.; CAMARA, G. A. Oscillatory electro-oxidation of ethanol on platinum studied by in situ ATR-SEIRAS. **Electrochimica Acta**, v. 293, p. 166-173, 2019.

- 
- <sup>103</sup> LAMY, C.; JAUBERT, T.; BARANTON, S.; COUTANCEAU, C. Clean hydrogen generation through the electrocatalytic oxidation of ethanol in a proton exchange membrane electrolysis cell (PEMEC): effect of the nature and structure of the catalytic anode. **Journal of Power Sources**, v. 245, p. 927-936, 2014.
- <sup>104</sup> CANTANE, D. A.; AMBROSIO, W. F.; CHATENET, M.; LIMA, F.H.B. Electro-oxidation of ethanol on Pt/C, Rh/C, and Pt/Rh/C-based electrocatalysts investigated by on-line DEMS. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 681, p. 56-65, 2012.
- <sup>105</sup> MENCH, M. M.; CHANCE, H. M.; WANG, C. Y. Direct dimethyl ether polymer electrolyte fuel cells for portable applications. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 151, n. 1, p. A144-A150, 2004.
- <sup>106</sup> SEMELSBERGER, T. A.; BORUP, R. L.; GREENE, H. L. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 497-511, 2006.
- <sup>107</sup> KERANGUEVEN, G.; COUTANCEAU, C.; SIBERT, E.; LÉGER, J.-M.; LAMY, C. Methoxy methane (dimethyl ether) as an alternative fuel for direct fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 318-324, 2006.
- <sup>108</sup> YU, J.; CHOI, H.; CHO, S. M. Performance of direct dimethyl ether fuel cells at low temperature. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 12, p. 1385-1388, 2005.
- <sup>109</sup> MIZUTANI, I.; LIU, Y.; MITSUSHIMA, S.; OTA, K.; KAMIYA, N. Anode reaction mechanism and crossover in direct dimethyl ether fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 183-189, 2006.
- <sup>110</sup> KERANGUEVEN, G.; COUTANCEAU, C.; SIBERT, E.; Hahn, F.; Léger, J- M.; Lamy, C. Mechanism of di(methyl)ether (DME) electrooxidation at platinum electrodes in acid medium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, p. 441-448, 2006.
- <sup>111</sup> LIU, Y.; MURAOKA, M.; MITSUSHIMA, S.; OTA, K.; KAMIYA, N. Electrochemical and ATR-FTIR study of dimethyl ether and methanol electro-oxidation on sputtered Pt electrode. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 19, p. 5781-5788, 2007.
- <sup>112</sup> ZHANG, Y.; LU, L.; TONG, Y.; OSAWA, M.; YE, S. Electrochemical and infrared study of electro-oxidation of dimethyl ether (DME) on platinum polycrystalline electrode in acid solutions. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 21, p. 6093-6103, 2008.
- <sup>113</sup> ZHANG, Y.; TONG, Y.; LU, L.; OSAWA, M.; YE, S. DME Dissociation reaction on platinum electrode surface: a quantitative kinetic analysis by in situ IR spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 157, n. 1, p. F10-F15, 2010.
- <sup>114</sup> LI, H.; CALLE-VALLEJO, F.; KOLB, M. J.; KWON, Y.; LI, Y.; KOPER, M. T. M. Why (1 0 0) terraces break and make bonds: oxidation of dimethyl ether on platinum single-crystal electrodes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 38, p. 14329-14338, 2013.
- <sup>115</sup> LI, H.; LI, Y.; KOPER, M. T. M.; CALLE-VALLEJO, F. Bond-Making and breaking between carbon, nitrogen, and oxygen in electrocatalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 44, p. 15694-15701, 2014.

- 
- <sup>116</sup> LU, L.; YIN, G.; TONG, Y.; ZHANG, Y.; GAO, Y.; OSAWA, M.; YE, S. Electrochemical behaviors of dimethyl ether on platinum single crystal electrodes. Part I: Pt(111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Volumes 619–620, 2008, Pages 143-151
- <sup>117</sup> KOPER, M. T. M. Oscillations and complex dynamical bifurcations in electrochemical systems. In: PRIGOGINE, I.; RICE, S. A. (Ed.). **Advances in Chemical Physics**. New York: John Wiley & Sons, 1996. vol. 92, p. 161-298.
- <sup>118</sup> ORLIK, M. Application of Impedance Spectroscopy to Electrochemical Instabilities. In: SCHOLZ, F. (Ed.). **Self-Organization in Electrochemical Systems I. General Principles of Self-organization. Temporal Instabilities**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. vol. 1, p. 111-195.
- <sup>119</sup> GENG, B.; CAI, J.; LIANG, S.; LIU, S. X.; LI, M. F.; CHEN, Y.-X. Temperature effects on CO adsorption/desorption at Pt film electrodes: an electrochemical in situ infrared spectroscopic study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 10888-10895, 2010.
- <sup>120</sup> GREELEY, J.; MARKOVIC, N. M. The road from animal electricity to green energy: combining experiment and theory in electrocatalysis. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 9246-9256, 2012.
- <sup>121</sup> STAMENKOVIC, V. R.; STRMCNIK, D.; LOPES, P. P.; MARKOVIC, N. M. Energy and fuels from electrochemical interfaces. **Nature Materials**, v. 16, p. 57-69, 2017.
- <sup>122</sup> CLIMENT, V.; FELIU, J. M. Surface Electrochemistry with Pt single-crystal electrodes. In: Alkire, R. C.; Bartlett, P. N.; Lipkowski, J. (Ed.). **Advances in Electrochemical Science and Engineering**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. vol. 17, p. 1-57.
- <sup>123</sup> MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. **Surface Science Reports**, v. 45, p. 117-229, 2002.
- <sup>124</sup> STRMCNIK, D.; KODAMA, K.; VAN DER VLIET, D.; GREELEY, J.; STAMENKOVIC, V. R.; MARKOVIC, N. M. The role of non-covalent interactions in electrocatalytic fuel-cell reactions on platinum. **Nature Chemistry**, v. 1, n. 6, p. 466-472, 2009.
- <sup>125</sup> MAGNUSSEN, O. M.; GROß, A. Toward an atomic-scale understanding of electrochemical interface structure and dynamics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 12, p. 4777-4790, 2019.
- <sup>126</sup> BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects of methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 571, n. 2, p. 273-282, 2004.
- <sup>127</sup> 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**, v. 140, p. 511-517, 2014.

- 
- <sup>128</sup> NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. Influence of anion adsorption on the parallel reaction pathways in the oscillatory electro-oxidation of methanol. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 15098-15105, 2013.
- <sup>129</sup> TRIPKOVIC, D. V.; STRMCNIK, D.; VLIET, D. VAN DER; STAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, N. M. The role of anions in surface electrochemistry. **Faraday Discussions**, v. 140, p. 25-40, 2008.
- <sup>130</sup> STRMCNIK, D. S.; REBEC, P.; GABERSCEK, M.; TRIPKOVIC, D.; STAMENKOVIC, V.; LUCAS, C.; MARKOVIC, N. M. Relationship between the surface coverage of spectator species and the rate of electrocatalytic reactions. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 50, p. 18672-18678, 2007.
- <sup>131</sup> CONWAY, B. E. Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process. **Progress in Surface Science**, v. 49, n. 4, p. 331-452, 1995.
- <sup>132</sup> MAGNUSSEN, O. M. Ordered anion adlayers on metal electrode surfaces. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 679-725, 2002.
- <sup>133</sup> CHEREVKO, S.; ZERADJANIN, A. R.; KEELEY, G. P.; MAYRHOFER, K. J. J. A comparative study on gold and platinum dissolution in acidic and alkaline media. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, n. 12, p. H822-H830, 2014.
- <sup>134</sup> TOPALOV, A. A.; CHEREVKO, S.; ZERADJANIN, A. R.; MEIER, J. C.; KATSOUNAROS, I.; MAYRHOFER, K. J. J. Towards a comprehensive understanding of platinum dissolution in acidic media. **Chemical Science**, v. 5, p. 631-638, 2014.
- <sup>135</sup> LOPES, P. P.; STRMCNIK, D.; TRIPKOVIC, D.; CONNELL, J. G.; STAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, N. M. Relationships between atomic level surface structure and stability/activity of platinum surface atoms in aqueous environments. **ACS Catalysis**, v. 6, p. 2536-2544, 2016.
- <sup>136</sup> LOPES, P. P.; TRIPKOVIC, D.; MARTINS, P. F. B. D.; STRMCNIK, D.; TICIANELLI, E. A.; STAMENKOVIC, V. R.; MARKOVIC, N. M. Dynamics of electrochemical Pt dissolution at atomic and molecular levels. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 819, p. 123-129, 2017.
- <sup>137</sup> PAVLISIC, A.; JOVANOVIC, P.; SELIH, V. S.; SALA, M.; HODNIK, N.; GABERSCEK, M. Platinum dissolution and redeposition from Pt/C fuel cell electrocatalyst at potential cycling. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 6, p. F3161-F3165, 2018.
- <sup>138</sup> MYERS, D. J.; WANG, X.; SMITH, M. C.; MORE, K. L. Potentiostatic and potential cycling dissolution of polycrystalline platinum and platinum nano-particle fuel cell catalysts. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 165, n. 6, p. F3178-F3190, 2018.
- <sup>139</sup> SCHALENBACH, M.; KASIAN, O.; LEDENDECKER, M.; SPECK, F. D.; MINGERS, A. M.; MAYRHOFER, K. J. J.; CHEREVKO, S. The electrochemical dissolution of noble metals in alkaline media. **Electrocatalysis**, v. 9, p.153-161, 2018.

- 
- <sup>140</sup> SANDBECK, D. J. S.; BRUMMEL, O.; MAYRHOFER, K. J. J.; LIBUDA, J.; KATSOUNAROS, I.; CHEREVKO, S. Dissolution of platinum single crystals in acidic medium. **ChemPhysChem**, v. 20, p. 2997-3003, 2019.
- <sup>141</sup> KOLB, D. M. Reconstruction phenomena at metal-electrolyte interfaces. **Progress in Surface Science**, v. 51, n. 2, p. 109-173, 1996.
- <sup>142</sup> ATTARD, G. A.; BREW, A.; HUNTER, K.; SHARMAN, J.; WRIGHT, E. Specific adsorption of perchlorate anions on Pt{hkl} single crystal electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, p. 13689-13698, 2014.
- <sup>143</sup> HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 92<sup>nd</sup> ed.; Cleveland: CRC Press, 2011. 2656 p.
- <sup>144</sup> 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**, v. 135, n. 27, p. 9991-9994, 2013.
- <sup>145</sup> LOPES, P. P.; MARKOVIC, N.; STRMCNIK, D.; STAMENKOVIC, V. **Stationary Probe Rotating Disk Electrode**. US 2018/0088070 A1, 29 mar. 2018.
- <sup>146</sup> STRMCNIK, D. S.; TRIPKOVIC, D. V.; VAN DER VLIET, D.; CHANG, K.; KOMANICKY, V.; YOU, H.; KARAPETROV, G.; GREELEY, J. P.; STAMENKOVIC, V. R.; MARKOVIC, N. M. Unique activity of platinum adislands in the CO electrooxidation reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, p. 15332-15339, 2008.
- <sup>147</sup> DRNEC, J.; RUGE, M.; REIKOWSKI, F.; RAHN, B.; CARLÀ, F.; FELICI, R.; STETTNER, J.; MAGNUSSEN, O. M.; HARRINGTON, D. A. Initial stages of Pt(111) electrooxidation: dynamic and structural studies by surface X-ray diffraction. **Electrochimica Acta**, v. 224, p. 220-227, 2017.
- <sup>148</sup> GÓMEZ-MARÍN, A. M.; FELIU, J. M. Pt(111) surface disorder kinetics in perchloric acid solutions and the influence of specific anion adsorption. **Electrochimica Acta**, v. 82, p. 558-569, 2012.
- <sup>149</sup> GÓMEZ, R.; ORTS, J. M.; ÁLVAREZ-RUIZ, B.; FELIU, J. M. Effect of temperature on hydrogen adsorption on Pt(111), Pt(110), and Pt(100) electrodes in 0.1 M HClO<sub>4</sub>. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 228-238, 2004.
- <sup>150</sup> GARCIA-ARAEZ, N.; CLIMENT, V.; HERRERO, E.; FELIU, J.; LIPKOWSKI, J. Thermodynamic studies of bromide adsorption at the Pt(111) electrode surface perchloric acid solutions: comparison with other anions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 591, p. 149-158, 2006.
- <sup>151</sup> NART, F.C.; IWASITA, T.; WEBER, M. Vibrational spectroscopy of adsorbed sulfate on Pt(111). **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 7, p. 961-968, 1994.
- <sup>152</sup> FAGUY, P. W.; MARKOVIC, N.; ADZIC, R. R.; FIERRO, C. A.; YEAGER, E. B. A study of bisulfate adsorption on platinum (111) single crystal electrodes using in situ Fourier

---

transform infrared spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 289, n. 1-2, p. 245-262, 1990.

<sup>153</sup> RODES, A.; PASTOR, E.; IWASITA, T. An FTIR study on the adsorption of acetate at the basal planes of platinum single-crystal electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 376, p. 109-118, 1994.

<sup>154</sup> PATIL, R. S.; JUVEKAR, V. A.; NAIK, V. M. Oxidation of chloride ion on platinum electrode: dynamics of electrode passivation and its effect on oxidation kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 12946-12959, 2011.

<sup>155</sup> SHRESTHA, B. R.; TADA, E.; NISHIKATA, A. Effect of chloride on platinum dissolution. **Electrochimica Acta**, v. 143, p. 161-167, 2014.

<sup>156</sup> MITSUSHIMA, S.; KOIZUMI, Y.; UZUKA, S.; OTA, K. Dissolution of platinum in acidic media. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 455-460, 2008.

<sup>157</sup> GEIGER, S.; CHEREVKO, S.; MAYRHOFER, K. J. J. Dissolution of platinum in presence of chloride traces. **Electrochimica Acta**, v. 179, p. 24-31, 2015.

<sup>158</sup> ISHIMOTO, T.; OGURA, T.; UMEDA, M.; KOYAMA, M. Theoretical study on dissolution and reprecipitation mechanism of Pt complex in Pt electrocatalyst. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 3136-3142, 2011.

<sup>159</sup> APPLETON, T. G.; HALL, J. R.; RALPH, S. F.; THOMPSON, C. S. M. Reactions of platinum(II) aqua complexes. 2. Platinum-<sup>195</sup>NMR study of reactions between the tetraaquaplutonium(II) cation and chloride, hydroxide, perchlorate, nitrate, sulfate, phosphate, and acetate. **Inorganic Chemistry**, v. 23, p. 3521-3525, 1984.

<sup>160</sup> LEVASON, W.; PLETCHER, D. 195-Platinum nuclear magnetic resonance spectroscopy: monitoring platinum electroplating baths. **Platinum Metals Review**, v. 37, p. 17-23, 1993.

<sup>161</sup> ESLAMIBIDGOLI, M. J.; EIKERLING, M. H. Atomistic mechanism of Pt extraction at oxidized surfaces: insights from DFT. **Electrocatalysis**, v. 7, p. 345-354, 2016.

<sup>162</sup> HUANG, Y.; KOOYMAN, P. J.; KOPER, M. T. M. Intermediate stages of electrochemical oxidation of single-crystalline platinum revealed by in situ Raman spectroscopy. **Nature Communications**, v. 7, p. 12440, 2016.

<sup>163</sup> KOPER, M. T. M.; LAI, S. C.; HERRERO, E. Mechanisms of the oxidation of carbon monoxide and small organic molecules at metal electrodes. In: Wieckowski, A.; Koper, M. T. M. (Ed.). **Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. p. 159-207.

<sup>164</sup> GARC, G.; KOPER, M. T. M. Carbon monoxide oxidation on Pt single crystal electrodes: understanding the catalysis for low temperature fuel cells. **ChemPhysChem**, v. 12, p. 2064-2072, 2011.

---

<sup>165</sup> MAYRHOFER, K. J. J.; ARENZ, M.; BLIZANAC, B. B.; STAMENKOVIC, V.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. CO surface electrochemistry on Pt-nanoparticles: a selective review. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5144-5154, 2005.

<sup>166</sup> LEE, S. J.; MUKERJEE, S.; TICIANELLI, E. A.; MCBREEN, J. Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 3283-3293, 1999.

<sup>167</sup> CAMARA, G. A.; TICIANELLI, E. A.; MUKERJEE, S.; LEE, S. J.; MCBREEN, J. The CO poisoning mechanism of the hydrogen oxidation reaction in proton exchange membrane fuel cells. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 6, p. A748-A753, 2002.

<sup>168</sup> GILMAN, S. The mechanism of electrochemical oxidation of carbon monoxide and methanol on platinum. II. The "Reactant-Pair" mechanism for electrochemical oxidation of carbon monoxide and methanol. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 68, p. 70-80, 1964.

<sup>169</sup> ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H.; CONWAY, B. E.; SHARP, W. B. A. The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 43, p. 9-36, 1973.

<sup>170</sup> TILAK, B. V.; CONWAY, B. E.; ANGERSTEIN-KOZLOWSKA, H. The real condition of oxidized Pt electrodes: Part III. Kinetic theory of formation and reduction of surface oxides. **Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 48, p. 1-23, 1973.

<sup>171</sup> RINALDO, S. G.; LEE, W.; STUMPER, J.; EIKERLING, M. Mechanistic principles of platinum oxide formation and reduction. **Electrocatalysis**, v. 5, p. 262-272, 2014.

<sup>172</sup> GRITSCH, T.; COULMAN, D.; BEHM, R. J.; ERTL, G. Mechanism of the CO-induced  $(1 \times 2) \rightarrow (1 \times 1)$  structural transformation of Pt(110). **Physical Review Letters**, v. 63, n. 10, p. 1086-1089, 1989.

<sup>173</sup> COMRIE C. M.; LAMBERT, R. M. Chemisorption and surface structural chemistry of carbon monoxide on Pt(110). **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 72, p. 1659-1669, 1976.

<sup>174</sup> BEHM, R. J.; THIEL, P. A.; NORTON, P. R.; ERTL, G. The interaction of CO and Pt(100). I. Mechanism of adsorption and Pt phase transition. **The Journal of Chemical Physics**, v. 78, n. 12, p. 7437-7447, 1983.

<sup>175</sup> THIEL, P. A.; BEHM, R. J.; NORTON, P. R.; ERTL, G. The interaction of CO and Pt(100). II. Energetic and kinetic parameters. **The Journal of Chemical Physics**, v. 78, p. 7448-7458, 1983.

<sup>176</sup> BARÓ, A. M.; IBACH, H. New study of CO adsorption at low temperature (90 K) on Pt (111) by EELS. **The Journal of Chemical Physics**, v. 71, p. 4812-4816, 1979.

- 
- <sup>177</sup> COX, M. P.; ERTL, G.; IMBIHL, R.; RÜSTIG, J. Non-equilibrium surface phase transitions during the catalytic oxidation of CO on Pt(100). **Surface Science**, v. 134, n. 2, p. L517-L523, 1983.
- <sup>178</sup> TAO, F.; DAG, S.; WANG, L.; LIU, Z.; BUTCHER, D. R.; BLUHM, H.; SALMERON, M.; SOMORJAI, G. A. Break-up of stepped platinum catalyst surfaces by high CO coverage. **Science**, v. 327, n. 5967, p. 850-853, 2010.
- <sup>179</sup> GUNASOORIYA, G. T. K. K.; SAEYS, M. CO Adsorption site preference on platinum: charge is the essence. **ACS Catalysis**, v. 8, p. 3770-3774, 2018.
- <sup>180</sup> IMBIHL, R.; COX, M. P.; ERTL, G. Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100): experiments. **The Journal of Chemical Physics**, v. 84, p. 3519-3534, 1986.
- <sup>181</sup> IMBIHL, R.; COX, M. P.; ERTL, G.; MÜLLER, H.; BRENIG, W. Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100): theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 83, p. 1578-1587, 1985.
- <sup>182</sup> EISWIRTH, M.; ERTL, G. Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on a Pt(110) surface. **Surface Science**, v. 177, p. 90-100, 1986.
- <sup>183</sup> NETTESHEIM, S.; VON OERTZEN, A.; ROTERMUND, H. H.; ERTL, G. Reaction diffusion patterns in the catalytic CO-oxidation on Pt(110): front propagation and spiral waves. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 9977-9985, 1993.
- <sup>184</sup> ANGELUCCI, C. A.; NART, F. C.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Anion re-adsorption and displacement at platinum single crystal electrodes in CO-containing solutions. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 5, p. 1113-1119, 2007.
- <sup>185</sup> SILVA, C. D.; CABELLO, G.; CHRISTINELLI, W.A.; PEREIRA, E. C.; CUESTA, A. Simultaneous time-resolved ATR-SEIRAS and CO-charge displacement experiments: the dynamics of CO adsorption on polycrystalline Pt. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 800, p. 25-31, 2017.
- <sup>186</sup> DOU, J.; SUN, Z.; OPALADE, A. A.; WANG, N.; FU, W.; TAO, F. Operando chemistry of catalyst surfaces during catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 46, p. 2001-2027, 2017.
- <sup>187</sup> ERTL, G. Reactions at surfaces: from atoms to complexity (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 19, p. 3524-3535, 2008.
- <sup>188</sup> KIBLER, L. A.; CUESTA, A.; KLEINERT, M.; KOLB, D. M. In-situ STM characterisation of the surface morphology of platinum single crystal electrodes as a function of their preparation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 484, n. 1, p. 73-82, 2000.
- <sup>189</sup> RUDNEVA, A. V.; KUZUMEA, A.; FUA, Y.; WANDLOWSKI, T. CO oxidation on Pt(100): new insights based on combined voltammetric, microscopic and spectroscopic experiments. **Electrochimica Acta**, v. 133, p. 132-145, 2014.
- <sup>190</sup> WAKISAKA, M.; YONEYAMA, T.; ASHIZAWA, S.; HYUGA, Y.; OHKANDA, T.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. Structural variations of CO adlayers on a Pt(100) electrode



---

in 0.1 M HClO<sub>4</sub> solution: an in situ STM study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 11038-11047, 2013.

<sup>191</sup> GÓMEZ, R.; CLIMENT, V.; FELIU, J. M.; WEAVER, M. J. Dependence of the potential of zero charge of stepped platinum (111) electrodes on the oriented step-edge density: electrochemical implications and comparison with work function behavior. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 597-605, 2000.

<sup>192</sup> BORONAT-GONZÁLEZ, A.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Heterogeneous electrocatalysis of formic acid oxidation on platinum single crystal electrodes. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 4, p. 26-31, 2017.

<sup>193</sup> RASPEL, F.; EISWIRTH, M. Current oscillations in the electrochemical oxidation of formic acid at Pt single crystal surfaces. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 7613-7618, 1994.

<sup>194</sup> 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**, v. 12, p. 8822-8831, 2010.

<sup>195</sup> 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**, v. 132, p. 18377-18385, 2010.

<sup>196</sup> FAYETTE, M.; NUTARIYA, J.; VASILJEVIC, N.; DIMITROV, N. A study of Pt dissolution during formic acid oxidation. **ACS Catalysis**, v. 3, p. 1709-1718, 2013.

<sup>197</sup> CUESTA, A. At least three contiguous atoms are necessary for CO formation during methanol electrooxidation on platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 13332-13333, 2006.

<sup>198</sup> LAMY, C.; LEGER, J. M.; CLAVILIER, J.; PARSONS, R. Structural effects in electrocatalysis: a comparative study of the oxidation of CO, HCOOH and CH<sub>3</sub>OH on single crystal Pt electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 150, n. 1-2, p. 71-77, 1983.

<sup>199</sup> KRAUSA, M.; VIELSTICH, W. Potential oscillations during methanol oxidation at Pt-electrodes. Part 1: experimental conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 399, n. 1-2, p. 7-12, 1995.

<sup>200</sup> FIORI, I. A.; MELLE, G. B.; SITTA, E. Halide adsorption effect on methanol electro-oxidation reaction studied by dynamic instabilities. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 856, p. 113657, 2020.

<sup>201</sup> CHEN, S.; LEE, D.; SCHELL, M. Enhancement of the electrochemical oxidation of formic acid. Effects of anion adsorption and variation of rotation rate. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3481-3492, 2001.

- 
- <sup>202</sup> 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**, v. 44, p. 5694-5698, 2005.
- <sup>203</sup> 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**, v. 15, p. 1753-1760, 2014.
- <sup>204</sup> NEERGAT, M.; SEILER, T.; SAVINOVA, E. R.; STIMMING, U. Improvement of the performance of a direct methanol fuel cell using a pulse technique. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 6, p. A997-A1003, 2006.
- <sup>205</sup> KUNIMATSU, K. Infrared spectroscopic study of methanol and formic acid adsorbates on a platinum electrode: Part I. Comparison of the infrared absorption intensities of linear CO(a) derived from CO, CH<sub>3</sub>OH and HCOOH. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 213, n. 1, p. 149-157, 1986.
- <sup>206</sup> TRIPKOVIĆ, D. V.; POPOVIĆ, K. DJ.; JOVANOVIĆ, V. M.; NOGUEIRA, J. A.; VARELA, H.; LOPES, P. P.; STRMCNIK, D.; STAMENKOVIC, V. R.; MARKOVIC, N. M. Tuning of catalytic properties for electrooxidation of small organic molecules on Pt-based thin films via controlled thermal treatment. **Journal of Catalysis**, v. 371, p. 96-105, 2019.
- <sup>207</sup> ASHTON, S. J.; ARENZ, M. Comparative DEMS study on the electrochemical oxidation of carbon blacks. **Journal of Power Sources**, v. 217, p. 392-399, 2012.