

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Enrique Adalberto Paredes Salazar

Integração de Abordagens Numéricas e Experimentais na Compreensão da Dinâmica de Reações Eletroquímicas

Exemplar revisado

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

São Carlos
2024

ENRIQUE ADALBERTO PAREDES SALAZAR

Integração de Abordagens Numéricas e Experimentais na Compreensão da Dinâmica de Reações Eletroquímicas

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Ciências (dupla titulação), no âmbito do Convênio Acadêmico Internacional para Co-orientação de tese de doutorado celebrado pelo Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo e pela Universidad de Alicante.

Área de concentração: Físico-química

Orientadores:

Prof. Dr. Hamilton Varela
Prof. Dr. Enrique Herrero

São Carlos
2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data:

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Paredes Salazar, Enrique Adalberto

Integração de abordagens numéricas e experimentais na compreensão da dinâmica de reações eletroquímicas / Enrique Adalberto Paredes Salazar. — São Carlos, 2024.

175 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2024.

Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Varela

Coorientador: Prof. Dr. Enrique Herrero

1. Eletrocatalise. 2. Metanol. 3. Temperatura. 4. Platina. 5. Modelagem. I. Título.



*Dedico este trabajo **a mi madre, Magaly, y mi padre, Jaime**, por su guía y apoyo incondicional. Asimismo, rindo homenaje **a la memoria de mi abuelo, Enrique**, cuyos valores y principios perduran como fuente de inspiración.*

Siempre les estaré agradecido.

*Dedico este trabalho **à minha mãe, Magaly, e ao meu pai, Jaime**, por sua orientação e apoio incondicional. Também presto **homenagem à memória de meu avô, Enrique**, cujos valores e princípios continuam sendo uma fonte de inspiração.*

Sempre serei grato a eles.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos àqueles que dedicaram parte de suas vidas para colaborar com o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, tanto diretamente no âmbito acadêmico quanto pelo seu apoio incondicional, contribuindo diariamente a dar continuidade a este projeto de vida.

Agradeço profundamente ao Professor Dr. Hamilton Varela pela excelente orientação, pela liberdade de pensamento ao longo deste trabalho científico e pela confiança depositada, fatores fundamentais para minha formação profissional. Também expresso minha gratidão ao Professor Dr. Enrique Herrero pela disposição em me coorientar e por permitir minha integração ao seu destacado grupo de pesquisa. Manifesto a ambos meu profundo respeito e admiração; cada discussão com vocês representa uma valiosa fonte de aprendizado, contribuindo para meu crescimento como cientista.

Um agradecimento especial ao meu amigo e colega, o Professor Dr. Alfredo Calderón, por seu constante incentivo e apoio desde o início da pós-graduação. Suas inúmeras contribuições e valiosos conselhos em nossas extensas discussões foram essenciais para o progresso deste trabalho, assim como para a orientação de aspectos práticos da vida cotidiana.

À minha família – os mais próximos: meus pais, Magaly e Jaime; minha irmã, Liceth; minha sobrinha, Salomé; minha namorada, Diana; e o restante da família – expresso minha eterna gratidão. Vocês foram o motor, a motivação e o suporte que me permitiram estar longe e concluir este doutorado. Sempre dei o meu melhor por vocês.

Aos amigos e colegas no Brasil, na Espanha e na Colômbia, que me acolheram em um país recém-chegado e forneceram orientação, conselhos e compartilharam experiências enriquecedoras, meu sincero agradecimento: Vivianne, David, Maria José, James, Carlos, Nicolas, Pâmella, Cássio, Fabiana, Rubén, Victoria, Pepe, Lorena, Rosa, Joel, César, Carolina e Javier.

Por fim, expresso minha gratidão às agências de fomento pela concessão das bolsas. O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Sem o suporte econômico proporcionado por essas instituições, nenhum dos resultados alcançados teria sido possível. Agradeço também à Universidade de São Paulo, ao Instituto de Química de São Carlos e ao Grupo de Eletroquímica em geral pelo espaço físico fornecido durante o doutorado.

RESUMO

A reação de eletro-oxidação de metanol (MEOR) desempenha um papel crucial na transição para um cenário energético sustentável, sendo aplicável em dispositivos como células a combustível de metanol direto e em processos de eletro-reforma para produção de hidrogênio limpo. Isso permitiria estabelecer um ciclo de energia sustentável, reduzindo a dependência de fontes de energia únicas. No entanto, a implementação em larga escala desses dispositivos enfrenta desafios, sendo essencial compreender o mecanismo da MEOR, identificar sítios ativos e compreender o impacto das condições experimentais na busca por catalisadores eficientes e seletivos. Apesar dos esforços dedicados ao estudo da MEOR, sua complexidade dificulta a correlação entre a resposta cinética eletroquímica e os processos na superfície do eletrodo. Nesse contexto, utilizando abordagens numéricas baseadas em modelagem microcinética e experimentos com eletrodos de platina policristalina e monocristalinos, o estudo foca em compreender o mecanismo de reação, determinar as vias predominantes e avaliar como estas são afetadas pela temperatura, um parâmetro crítico em todas as aplicações. O modelo microcinético proposto foi construído considerando aspectos mecanicistas relevantes e validado por comparação com dados experimentais. O modelo conseguiu simular a dinâmica não linear, incluindo o comportamento caótico, observado experimentalmente, juntamente com um perfil voltamétrico razoável. A análise de sensibilidade destacou a importância das espécies OH_{ad} e CO_{ad} na origem das oscilações. Os experimentos com eletrodos monocristalinos revelaram que a taxa de fluxo de gás pode afetar significativamente a resposta em regime oscilatório, destacando a importância do controle desse parâmetro experimental. Além disso, insights valiosos foram obtidos em relação às oscilações de modo misto, anteriormente pouco compreendidas, que foram associadas ao restabelecimento periódico da concentração de metanol na dupla camada. A influência da temperatura na cinética da MEOR e nas vias de reação paralelas foi investigada usando um eletrodo de Pt(100). Os resultados indicam que medidas cronoamperométricas em estado estacionário fornecem valores mais confiáveis para as energias de ativação aparentes. Observou-se uma mudança dependente da temperatura na predominância de vias de oxidação, sugerindo um mecanismo de controle cinético e termodinâmico para evitar o envenenamento completo da superfície do eletrodo. Em conjunto, as descobertas oferecem

informações cruciais sobre o mecanismo de reação, vias predominantes e sua sensibilidade à temperatura. Esses insights são fundamentais para orientar o desenvolvimento de materiais visando aumentar a eficiência da conversão e otimizar a temperatura operacional em dispositivos de conversão de energia, contribuindo assim à transição para um panorama energético mais sustentável.

Palavras-chave: eletrocatalise, metanol, modelagem microcinética, mecanismo de reação, oscilações, eletrodos monocristalinos, temperatura, simulações numéricas, platina.

ABSTRACT

The methanol electro-oxidation reaction (MEOR) plays a crucial role in the transition to a sustainable energy scenario, being applicable in devices such as direct methanol fuel cells and in electro-reforming processes for green hydrogen production. This would make it possible to establish a sustainable energy cycle, reducing dependence on unique energy sources. However, large-scale implementation of these devices faces challenges, and it is essential to understand the mechanism of the MEOR, identify active sites and understand the impact of experimental conditions in the search for efficient and selective catalysts. Despite the efforts devoted to studying the MEOR, its complexity makes it difficult to correlate the electrochemical kinetic response with the processes on the electrode surface. In this context, using numerical approaches based on microkinetic modeling and experiments with polycrystalline and monocrystalline platinum electrodes, this study focuses on understanding the reaction mechanism, determining the predominant pathways and evaluating how these are affected by the temperature, a critical parameter in all applications. The microkinetic model was built considering relevant mechanistic aspects and validated by comparison with experimental data. The model was able to simulate the non-linear dynamics, including chaotic behavior, observed experimentally along with a reasonable voltammetric profile. The sensitivity analysis highlighted the importance of the OH_{ad} and CO_{ad} species in the origin of the oscillations. The experiments with single-crystal electrodes revealed that the surface gas flow rate can significantly affect the oscillatory response, highlighting the importance of controlling this experimental parameter. In addition, valuable insights were gained regarding the previously poorly understood mixed-mode oscillations, which were associated with the periodic re-establishment of the methanol concentration in the double layer. The influence of temperature on MEOR kinetics and parallel reaction pathways was investigated using a Pt(100) electrode. The results indicate that steady-state chronoamperometric measurements provide more reliable values for apparent activation energies. A temperature-dependent change in the predominance of oxidation pathways was observed, suggesting a kinetic and thermodynamic control mechanism to prevent complete poisoning of the electrode surface. Taken together, the findings provide crucial information on the reaction mechanism, predominant pathways and their sensitivity to temperature. These insights are key to guiding

the development of materials aimed at increasing conversion efficiency and optimizing operating temperature in energy conversion devices, thus contributing to the transition to a more sustainable energy landscape.

Keywords: electrocatalysis, methanol, microkinetic modeling, reaction mechanism, oscillations, single crystal electrodes, temperature, numerical simulations, platinum.

RESUMEN

Esta investigación se enfoca en obtener información que contribuya a la comprensión del mecanismo de la reacción de electro-oxidación de metanol (MEOR), identificando las vías de reacción predominantes en su dinámica y evaluando cómo éstas se ven afectadas por las condiciones de reacción, en particular la temperatura, un parámetro experimental crítico en las células a combustible. Para abordar este objetivo, se implementaron enfoques numéricos y experimentales, incluyendo el modelado microcinético y medidas electroquímicas utilizando electrodos de platino policristalinos y monocristalinos con índices de Miller 100. Con el propósito de facilitar la discusión y comprensión de los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo, la tesis se estructuró en siete capítulos. A continuación, se presenta un resumen de cada uno de ellos.

Capítulo 1: Introducción general

La MEOR desempeña un papel de gran importancia en la transición hacia un panorama energético sostenible, dada su aplicabilidad en dispositivos de conversión de energía, como las células a combustible de metanol directo (DMFCs), así como su potencial uso en dispositivos de electro-reforma para la producción de hidrógeno verde.¹⁻⁴ Este enfoque no solo propone un ciclo energético sostenible, sino que también reduce la dependencia de una única fuente de energía. Sin embargo, la aplicación a gran escala de estos dispositivos está condicionada, entre otros factores, por el desarrollo de catalizadores eficientes y selectivos para operar en las condiciones específicas de las células a combustible o los electrolizadores. Así, las estrategias para enfrentar estos desafíos deben basarse en la comprensión del mecanismo de reacción, la identificación de los sitios activos específicos y la comprensión de cómo las condiciones experimentales afectan las diversas vías de reacción. A pesar de los numerosos estudios centrados en la MEOR, el esquema de reacción sigue siendo materia de debate,⁵⁻⁸ lo que dificulta la correlación de la respuesta cinética en experimentos electroquímicos con los procesos que ocurren en la superficie del electrodo. En este contexto, resulta beneficioso combinar estudios experimentales con modelos matemáticos que consideren los procesos a nivel microscópico para describir la cinética de reacciones. En este

proceso, la sensibilidad de la respuesta a los procesos en la superficie del catalizador emerge como un factor clave.⁹

En este trabajo, el análisis que conduce a las principales conclusiones se fundamenta en la respuesta electroquímica en condiciones en las cuales pueden manifestarse fenómenos no lineales, por ejemplo, oscilaciones en la respuesta electroquímica.¹⁰⁻¹⁴ Las características específicas de esta respuesta, como la frecuencia, la forma de onda y la amplitud, están fuertemente influenciadas por la arquitectura del mecanismo de reacción y por cómo la velocidad de las etapas individuales de reacción se ve afectada por las variables electroquímicas. Esto evidencia una mayor sensibilidad en comparación con las respuestas observadas en los regímenes convencionales.^{15,16} La aparición de oscilaciones ocurre de forma natural en sistemas complejos,^{12,17} sin necesidad de perturbaciones periódicas para inducirla, debido al dominio alternado entre bucles de retroalimentación positiva y negativa en la dinámica del sistema.¹⁸ Un bucle de retroalimentación positiva implica un proceso circular donde un cambio en una variable, ya sea química o eléctrica, provoca un cambio adicional de esa misma variable en la misma dirección. Por otro lado, un bucle de retroalimentación negativa se presenta cuando el cambio adicional ocurre en la dirección opuesta (ver Figura 2).

Para una mejor comprensión de estos procesos en el contexto de la MEOR, consideremos un experimento galvanostático, en el cual una corriente constante es aplicada al sistema. En el caso del bucle de retroalimentación positiva, este se genera cuando la diferencia de potencial en la interfase electrodo – solución aumenta ligeramente a un valor positivo, promoviendo la formación de especies OH_{ad} en la superficie del electrodo y, en consecuencia, una disminución del área electroactiva.⁷ Con la disminución del área electroactiva disponible, se produce un nuevo incremento en el potencial del electrodo, buscando acelerar la reacción para mantener la corriente aplicada, generando así un ciclo autocatalítico en el cual un aumento del potencial provoca un aumento adicional de la misma variable. Por otro lado, el bucle de retroalimentación negativo se genera cuando el aumento del potencial favorece la reacción entre las especies OH_{ad} y CO_{ad} , presentes desde valores bajos de potencial, produciendo CO_2 y liberando sitios activos. De esta forma el potencial necesario para mantener la corriente disminuye.¹² Cuando el potencial disminuye, la

superficie comienza a ser bloqueada nuevamente, resultando en cambios periódicos en la cobertura total de la superficie del electrodo por las especies bloqueantes, donde una mayor cobertura conlleva a un mayor potencial necesario para mantener la corriente aplicada, mientras que este potencial disminuye cuando se liberan los sitios de la superficie.

Además de la arquitectura del mecanismo de reacción, es esencial investigar la correlación entre la estructura y composición de la superficie del electrodo y su actividad electrocatalítica. En este sentido, los experimentos electroquímicos usando electrodos monocristalinos, los cuales presentan una distribución controlada de átomos en la superficie y permiten un control riguroso de sitios activos específicos,¹⁹ resultan adecuados para establecer correlaciones precisas entre las propiedades electrocatalíticas y las características de la superficie del electrodo. Entre los electrodos monocristalinos de platino con bajos índices de Miller, el plano de Pt(100) destaca por su notable actividad a potenciales más altos, una región crítica en la que la MEOR avanza más allá del envenenamiento del electrodo.^{20,21} En este contexto, la respuesta electroquímica registrada en regímenes oscilatorios durante la MEOR en un electrodo de Pt(100) se presenta como una herramienta eficaz y sensible para obtener información valiosa sobre el mecanismo de reacción y su respuesta ante diferentes condiciones.

Capítulo 2: Modelado microcinético de la MEOR

A diferencia de los modelos cinéticos convencionales, que describen la cinética de la reacción por medio de expresiones semiempíricas cuyos parámetros cinéticos dependen fuertemente de las condiciones evaluadas,²² los modelos microcinéticos buscan incorporar la química fundamental de las interacciones entre la superficie del electrodo y los intermedios de la reacción. Estos modelos prescinden de suposiciones previas y consideran todas las reacciones de elementares conocidas.²²⁻²⁵ De esta manera, los modelos microcinéticos establecen un puente entre el comportamiento a nivel microscópico y la cinética observada a nivel mesoscópico.⁹

El primer paso del modelado microcinético implica recopilar la información pertinente sobre los intermediarios y las vías de reacción para proponer un mecanismo de reacción.⁹ A

partir de la extensa información disponible en la literatura, se propuso el mecanismo de reacción mostrado en la Figura 5, el cual incorpora los aspectos más relevantes encontrados, con las especies formaldehído, metilformiato, ácido fórmico y CO_2 como productos de reacción. En la segunda etapa, para cada paso de reacción, es posible formular una ecuación cinética en la que las constantes de velocidad de los pasos que involucran la transferencia de electrones dependen de la diferencia de potencial en la interfase electrodo – electrolito, según la teoría de Butler-Volmer (Ecuaciones 30 – 49). Cuando el modelo se propone con base en la aproximación de campo medio, la dinámica del sistema se describe mediante la variación de la cobertura de las especies intermediarias en la superficie del electrodo y en solución con el tiempo, es decir, el balance de masas para cada especie (Ecuaciones 52 – 63). Para completar el núcleo del modelo microcinético, se debe incluir una ecuación adicional correspondiente al balance de carga eléctrica en la interfase del electrodo (Ecuación 67), que puede visualizarse como la suma de la corriente faradaica y capacitiva que fluye a través del sistema.

Con el modelo propuesto, la tercera etapa implica resolver el sistema de ecuaciones, generalmente mediante métodos numéricos. En la cuarta etapa, se evalúan los resultados simulados comparándolos con conjuntos de datos experimentales de la cinética de la reacción. Si los resultados del modelo concuerdan con las observaciones experimentales, el modelo se valida. En caso contrario, el modelo debe ajustarse y reevaluarse para mejorar la descripción de las observaciones experimentales. Es crucial destacar que el tipo y la cantidad de experimentos con los que se comparan los resultados del modelo microcinético desempeñan un papel fundamental en la fiabilidad de la validación. En este contexto, la validación se llevó a cabo mediante la comparación con diversos datos experimentales obtenidos por voltametría cíclica (CV), cronoamperometría (CA) y también series temporales oscilatorias registradas en condiciones galvanostáticas. Durante esta etapa, se observó que los experimentos voltamétricos, cronoamperométricos y en estado estacionario por sí solos no son los métodos más apropiados para validar el modelo microcinético, y, consecuentemente, para determinar los parámetros cinéticos de las reacciones individuales en la superficie. En cambio, los experimentos en régimen oscilatorio demostraron ser adecuados, ya que las oscilaciones en el potencial del electrodo reflejan los cambios en las coberturas superficiales de los distintos adsorbatos. Por lo tanto, el objetivo en esta etapa se

estableció en lograr una representación precisa de las oscilaciones y, al mismo tiempo, garantizar que el conjunto resultante de parámetros cinéticos proporcionara una respuesta voltamétrica aceptable.

El modelo propuesto logró reproducir con el mismo conjunto de parámetros (mostrados en la Tabla 3) características importantes de la dinámica oscilatoria, tales como la frecuencia, la forma de onda y la ventana de potencial de las oscilaciones. Además, el modelo reprodujo el aumento de la complejidad de las oscilaciones con el incremento de la corriente, e incluso demostró comportamiento caótico (Figura 9(c,d) y Figura 11). Estos comportamientos, observados experimentalmente y que, hasta donde sabemos, aún no han sido capturados por modelos anteriores, fueron exitosamente representados por nuestro modelo. Estos resultados, junto con la consistencia entre los voltamogramas experimentales y simulados, refuerzan la fiabilidad de nuestro modelo para la MEOR y, por ende, proporcionan evidencias cinéticas sólidas del mecanismo de reacción.

Capítulo 3: Análisis del modelo microcinético

A partir del modelo validado, es posible obtener información valiosa sobre el sistema catalítico. En este capítulo, presentamos una metodología para determinar cómo la variación en la velocidad de las etapas individuales de reacción afecta la respuesta cinética global, y su aplicación para cuantificar la contribución de cada etapa a la respuesta oscilatoria. El denominado análisis de sensibilidad se basó en la cuantificación de la variación en la función suma del error cuadrático medio, ξ , (Ecuación 72), que se utiliza para comparar dos conjuntos de datos. En el caso de la comparación de respuestas oscilatorias, antes de calcular el valor de ξ , es necesario descartar el periodo de inducción²⁶ (el tiempo necesario para que el sistema se aproxime al atractor e inicie espontáneamente el comportamiento oscilatorio) y desplazar el perfil oscilatorio simulado un máximo de un periodo oscilatorio en el tiempo, para solaparlo con el experimental en el intervalo de tiempo a comparar. Para lograr esto, se puede utilizar una maximización previa de la correlación cruzada entre los dos conjuntos de datos como se muestra en la Figura 12.

La sensibilidad ($s_{\pm m}$) para un paso de reacción m -ésimo se definió en función del parámetro cinético asociado, del valor calculado para la función ξ con el conjunto optimizado de parámetros cinéticos, $\kappa_{\pm m}$, y de la magnitud del cambio en ξ ($\Delta\xi$) causado por pequeñas variaciones en el parámetro cinético asociado a la esa etapa de reacción específica $\Delta\kappa_{\pm m}$. En nuestro caso, la tolerancia establecida para $\Delta\xi$ fue establecida en un valor del 10%, de modo que la definición de sensibilidad se simplifica según la Ecuación 75. Ese valor determinado para $\Delta\kappa_{\pm m}$ puede interpretarse como una medida de la incertidumbre en la determinación del parámetro cinético respectivo. Por lo tanto, cuanto mayor sea la variación requerida en $\kappa_{\pm m}$ para lograr un cambio del 10% en la función ξ , mayor será la incertidumbre de $\kappa_{\pm m}$ y menor su sensibilidad. Una vez calculados los valores de sensibilidad, es posible clasificar los pasos de reacción en función de su contribución al perfil oscilatorio y descartar los pasos del mecanismo con poca o ninguna contribución a la respuesta. Esto permite eliminar algunas especies intermedias y reducir el número de variables del modelo microcinético.

La aplicación de esta metodología al modelo microcinético de la MEOR reveló que los pasos de reacción involucrados con la producción y oxidación subsiguiente de ácido fórmico tienen una participación mínima en los bucles de retroalimentación que dan lugar a las oscilaciones. Esto permite simplificar el mecanismo de reacción, como se muestra en el esquema de la Figura 14, donde el color de las flechas indica valores de sensibilidad altos o bajos según la escala de colores. Sin embargo, es crucial destacar que esto no significa que el modelo propuesto inicialmente sea incorrecto o que esta vía de oxidación deba ser excluida totalmente del mecanismo de la MEOR ya que puede ser relevante en otras condiciones experimentales. En cualquier caso, las velocidades de los distintos pasos de la reacción deben ser determinadas por el modelo, no por las hipótesis iniciales. Por otro lado, el análisis de sensibilidad resaltó la importancia de las especies OH_{ad} y CO_{ad} en el origen de las oscilaciones, ya que pequeños cambios en sus velocidades causan grandes cambios en el perfil oscilatorio. En el caso de las oscilaciones mixtas, la formación de especies $\text{CH}_3\text{OCHOH}_{\text{ad}}$ (vía paralela a la formación de CO_{ad} después de descartar la vía que produce ácido fórmico) y el primer paso en la deshidrogenación del metanol para producir $\text{CH}_2\text{OH}_{\text{ad}}$, parecen estar involucradas en el origen de las modulaciones en el potencial, ya que afectan la velocidad de formación y

consumo de especies CO_{ad} cuando la corriente aplicada aumenta. Esto sugiere que, a mayores corrientes aplicadas, debe favorecerse la ruta de oxidación a través de este intermediario.

Finalmente, algunas de las constantes de velocidad obtenidas se discutieron en conexión con otras comparables para la electro-oxidación de ácido fórmico sobre platino en medio ácido,²⁷ donde la correspondencia entre los valores y su dependencia del potencial del electrodo muestra la aplicabilidad del enfoque microcinético para estudiar procesos electrocatalíticos a nivel microscópico y determinar valores fiables para los coeficientes de velocidad. Por lo tanto, este enfoque ha demostrado ser relevante para la investigación de mecanismos de reacción, proporcionando la base para el diseño racional de catalizadores y la optimización de las condiciones de reacción.

Capítulo 4: La MEOR en superficies monocristalinas de Pt(100)

Con el mecanismo de reacción propuesto, el siguiente paso consistió en evaluar la influencia de las condiciones experimentales en las diferentes vías de reacción, para lo cual se usó electrodos monocristalinos de Pt(100). Una configuración experimental comúnmente utilizada para trabajar con electrodos de superficie monocristalina es la conocida configuración de menisco colgante.²⁸⁻³¹ En esta configuración, un electrodo de trabajo semiesférico con una disposición específica de átomos en la superficie plana se pone en contacto con la solución. Posteriormente, se coloca ligeramente por encima del nivel del electrolito, formando el menisco colgante, lo que asegura que sólo la superficie ordenada está en contacto con el electrolito. Además, en estudios donde se necesita evitar la contribución de corriente asociada a la reacción de reducción de oxígeno (ORR), como en nuestro caso, el electrolito se purga inicialmente con un gas inerte, normalmente argón, y se mantiene un flujo de gas superficial durante todo el experimento.³² En este contexto, los pequeños cambios de presión alrededor del menisco causados por el flujo de gas pueden afectar su forma y, por ende, influir en la respuesta electroquímica. A lo largo de nuestro trabajo, observamos que, mientras los perfiles voltamétricos y cronoamperométricos permanecen relativamente inalterados al variar el caudal del gas superficial, la respuesta oscilatoria experimenta cambios significativos. Por lo tanto, antes de correlacionar la respuesta electroquímica con los procesos

en superficie, es esencial comprender la influencia de los diferentes parámetros experimentales.

En este contexto, inicialmente se determinó caudal mínimo de gas superficial que debía mantenerse para evitar la contribución de la ORR. A partir de este valor, se aumentó el caudal de gas para diferentes valores con el objetivo de evaluar su influencia sobre la respuesta electroquímica. Como se mencionó anteriormente, el caudal de gas no tiene un impacto significativo en la dinámica global del sistema durante los experimentos cronoamperométricos y voltamétricos. En cambio, los resultados obtenidos durante experimentos galvanostáticos y galvanodinámicos en régimen oscilatorio mostraron diferencias notables en el periodo de inducción, la región de existencia de oscilaciones de potencial y la transición entre patrones oscilatorios cuando caudal de gas superficial se aumenta para valores mayores. Esas diferencias se atribuyeron a movimientos sutiles que agitan la solución, causados por pequeños cambios de presión alrededor del menisco colgante cuando se aumenta el caudal de gas superficial. Estas pequeñas vibraciones pueden potenciar los fenómenos de transporte de masa, permitiendo una mayor movilidad de las especies cerca de la superficie del electrodo. Esto resalta la importancia de controlar este parámetro experimental oculto para garantizar resultados fiables y reproducibles en experimentos electroquímicos realizados en la configuración de menisco colgante. Cabe señalar que los cambios en el perfil oscilatorio causados por parámetros no controlados pueden llevar a la omisión de procesos críticos que tienen lugar a determinadas densidades de corriente durante el análisis y conducir a conclusiones erróneas sobre el mecanismo de reacción.

Por ejemplo, durante un experimento galvanostático con el menor caudal de gas sin la contribución de la ORR, el comportamiento oscilatorio surge inicialmente como oscilaciones simples y, con el tiempo, estas oscilaciones se transforman gradualmente en oscilaciones de modo mixto, caracterizadas por presentar una gran amplitud (Figura 18). Cuando el experimento se llevó a cabo en condiciones similares, con excepción de un caudal de gas superficial más alto, se observa un aumento en el periodo de inducción (Figuras 19). Esto podría deberse a que, cerca de la bifurcación de Hopf (punto en el que el estado estacionario pasa al régimen oscilatorio), el sistema es muy sensible a las perturbaciones.³³ Esa sensibilidad

surge de la coexistencia de dos atractores: un ciclo límite que genera el comportamiento oscilatorio y un punto fijo que provoca el estado estacionario.³³ Por lo tanto, las fluctuaciones en las variables experimentales pueden inducir transiciones entre estos atractores, provocando el colapso del ciclo límite y la pérdida del comportamiento oscilatorio. Sin embargo, una vez que comienza la dinámica oscilatoria, las oscilaciones simples, predominantes al comienzo de la respuesta oscilatoria, son similares en términos de forma de onda y periodo, con una amplitud ligeramente menor, a aquellas observadas a un caudal de gas menor, lo que respalda nuestros resultados del modelo, donde mostramos que las oscilaciones simples son principalmente originadas por las especies adsorbidas en la superficie del electrodo, CO_{ad} y OH_{ad} .

Por otro lado, a diferencia de la transición gradual de las oscilaciones simples a oscilaciones de modo mixto, con un aumento progresivo de la amplitud observado a un caudal de gas menor, al emplear un caudal de gas mayor, el aumento de la amplitud de las oscilaciones experimentó un cambio brusco. Estas oscilaciones de modo mixto durante la MEOR han sido asociadas a la presencia de especies solubles.^{16,34,35} Sin embargo, su papel en los bucles de retroalimentación aún no es claro. Suponiendo que la función de las especies solubles se atribuya principalmente a interacciones directas con el electrodo, cabría esperar que, en condiciones de mayor transporte de masa, se suprima la aparición de tales oscilaciones o que se retrase la transición a oscilaciones de modo mixto, ya que la acumulación de especies cerca del electrodo sería más lenta debido a la eliminación continua. Contrariamente a estas expectativas, el cambio brusco de amplitud observado sugiere un mecanismo diferente, que posiblemente implique un restablecimiento periódico de la concentración de metanol en la doble capa.

La reposición periódica de la concentración de metanol explica la aparición de oscilaciones de modo mixto a corrientes más altas en los experimentos galvanodinámicos y a tiempos prolongados en los galvanostáticos. En el primer caso, mayores corrientes aplicadas aceleran el consumo de metanol, provocando un déficit de esta molécula en la superficie del electrodo. En el segundo caso, a medida que avanza el tiempo, el consumo de metanol aumenta y los subproductos se acumulan en la solución, dificultando el acercamiento del

metanol a la superficie del electrodo, creando el déficit de esta molécula.³⁶ Esta menor disponibilidad de metanol en la superficie resulta en una disminución de la cobertura total de la superficie del electrodo por especies bloqueantes y, consecuentemente, en una disminución del potencial requerido para mantener la corriente aplicada, ya que, como se mencionó anteriormente, los cambios en el potencial están estrechamente relacionados con la cobertura total.^{12,17} En respuesta al déficit de metanol, la doble capa sufre una reestructuración, promoviendo la adsorción de moléculas de metanol a altas velocidades, lo que a su vez vuelve a aumentar la cobertura por intermedios adsorbidos, conduciendo a un aumento del potencial. Cabe destacar que por medio del modelado microcinético, se observó que el valor mínimo de potencial alcanzado durante las oscilaciones coincide con la cobertura mínima de especies OH_{ad} ,³⁷ las cuales se forman significativamente a partir de potenciales cercanos a 0,40 V vs. RHE (electrodo reversible de hidrogeno) en la superficie de Pt(100).³⁸ Estas observaciones sugieren que, cuando los fenómenos de transferencia de masa adquieren importancia, el potencial mínimo durante las oscilaciones puede disminuir hasta el potencial al que se produce una formación significativa de especies OH_{ad} , ya que su presencia en la superficie favorece la adsorción de metanol,³⁹ consecuentemente, aumentando la cobertura de especies intermedias.

En resumen, este estudio resalta la importancia de controlar el caudal de gas superficial para garantizar la precisión, reproducibilidad y comparabilidad de los resultados. Ese control de las condiciones experimentales es esencial para evitar desestimar o sobrevalorar los procesos, especialmente al estudiar los mecanismos de reacción. Además, las tendencias observadas destacan la sensibilidad de la dinámica oscilatoria como una herramienta valiosa para obtener información detallada y completa sobre el sistema electroquímico. Finalmente, los resultados aportaron valiosos conocimientos sobre el origen de las oscilaciones de modo mixto, hasta entonces poco comprendidas, las cuales fueron asociadas al restablecimiento periódico de la concentración de metanol en la doble capa.

Capítulo 5: Influencia de la temperatura sobre la MEOR en superficies de Pt(100)

Una vez comprendida y controlada la influencia de otros parámetros experimentales ocultos en la configuración del menisco colgante en la respuesta electroquímica, pasamos a

estudiar la influencia de un parámetro crítico en las células a combustible, como lo es la temperatura. Para ello, trabajamos en una configuración no isotérmica y variamos la temperatura en un rango de 10 a 35 °C. Inicialmente, se evaluó la influencia de la temperatura en la MEOR mediante experimentos cronoamperométricos y voltamétricos. Los resultados de las CAs mostraron que potenciales aplicados entre 0,40 y 0,60 V vs. RHE no son suficientes para promover la reacción más allá del envenenamiento del electrodo, ya que la corriente de oxidación disminuye hasta llegar a un valor de cero. En tales casos, el efecto de la corriente se limitó a aumentar el tiempo en el que la corriente se aproxima del cero. Estos resultados fueron consistentes con los obtenidos mediante CV, donde la influencia de la temperatura sobre la corriente comienza a ser significativa a partir de 0,63 V vs. RHE. Por otro lado, en un potencial aplicado de 0,70 V vs. RHE, las corrientes alcanzan estados estacionarios diferentes de cero, con mayores corrientes correspondientes a temperaturas más altas. A partir de esos resultados determinamos la energía de activación aparente, E_{app} , un parámetro fundamental para estudiar la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura y comparar la actividad intrínseca de distintos catalisadores.^{40,41}

Los valores determinados para la E_{app} a partir de las corrientes obtenidas de las CAs presentan grandes variaciones con el tiempo, y solo a 0,70 V vs. RHE en tiempos prolongados cuando el estado estacionario diferente de cero es alcanzado, se obtienen valores estables. En este caso, la curva de E_{app} vs. tiempo presenta un comportamiento asintótico hasta alcanzar un valor de $96 \pm 11 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este valor es muy próximo al valor de aproximadamente 123 kJ mol^{-1} determinado como valor de energía de activación para la oxidación de CO_{ad} a CO_2 en una superficie de Pt(100).⁴² Esto sugiere que este paso de reacción en particular sigue siendo lo suficientemente lento hasta 0,70 V como para actuar como paso limitante de la velocidad sin envenenar completamente la superficie a este potencial. Sin embargo, la existencia de vías paralelas simultáneas durante la MEOR también influye en la cinética de la reacción⁴³ y da lugar a una E_{app} inferior a la determinada para la reacción de oxidación de CO por sí sola.

Al determinar la E_{app} a partir de los valores de corriente obtenidos por CV, esos valores coinciden con valores de E_{app} determinados a partir de las corrientes obtenidas por CAs a tiempos cortos, es decir, claramente caen en la región donde los valores de E_{app} presentan grandes variaciones antes de llegar al estado estacionario (ver Figura 21). Esto se debe a que durante el estado transiente las variaciones en la corriente están influenciadas por las velocidades de los diferentes procesos de envenenamiento, mientras que el estado estacionario, la velocidad de reacción se estabiliza y la concentración de los intermedios de reacción permanece constante a lo largo del tiempo, aunque puede mostrar una dependencia de la temperatura.³⁷ Por lo tanto, los resultados obtenidos demostraron que las corrientes obtenidas mediante cronoamperometrías en condiciones de estado estacionario son más adecuadas para determinar los valores de E_{app} . Por otro lado, los valores de E_{app} obtenidos a partir de medidas de CV y en tiempos cortos durante CAs puede llevar a interpretaciones equivocadas, especialmente cuando el objetivo es extraer información sobre los pasos de reacción que gobiernan la cinética de reacción.

Para una investigación más completa y obtener una visión más detallada de los procesos que tienen lugar en la superficie, también se llevó a cabo una evaluación de la dinámica oscilatoria a distintas temperaturas. Una primera evaluación visual de las oscilaciones simples (comportamiento a corto plazo durante el experimento galvanostático) revela que el aumento en la temperatura a cada de 5 °C genera cambios principalmente en la frecuencia y la amplitud de las oscilaciones, mientras que la forma de onda se ve mínimamente afectada (Figura 24). Como el potencial máximo alcanzado durante las oscilaciones casi no se ve afectado por la temperatura, una disminución del potencial mínimo durante los ciclos de potencial significa un aumento de la amplitud. Este comportamiento característico se ha asociado a una mayor eficiencia voltaica en términos del potencial medio (E_{mean}) necesario para alcanzar una densidad de corriente aplicada específica.⁴⁴ En otras palabras, cuando E_{mean} es mayor, la eficiencia voltaica disminuye, mientras que un valor menor de E_{mean} produce una mayor eficiencia voltaica. Sin embargo, incluso con una amplitud mayor, los valores de E_{mean} , indicadas por las líneas azules de la Figura 24, permanecen relativamente invariables. Esta observación implica que el aumento de la amplitud de la oscilación no mejora proporcionalmente la eficacia global del sistema y puede

atribuirse a un efecto compensatorio, donde el incremento en la amplitud coincide con los cambios en los patrones de forma de onda, haciendo que el potencial del electrodo permanezca en valores más altos durante más tiempo. Esta observación pone de manifiesto que el potencial mínimo alcanzado durante las oscilaciones no puede relacionarse directamente, *a priori*, con E_{mean} . En concreto, no es cierta la suposición de que los mínimos más bajos son indicativos de un E_{mean} más bajo y, por tanto, se correlacionan con la eficiencia del sistema.

Para examinar con mayor detalle los procesos subyacentes a las oscilaciones, en particular aquellos que conducen a la aparición de oscilaciones simples, se pueden estudiar sus velocidades, las cuales se determinan por la derivada del potencial con respecto al tiempo (dE/dt). El análisis de estas curvas sugiere que, a pesar de una aceleración general en las velocidades de reacción, las velocidades de los procesos ocurriendo en distintos rangos de potencial se ven afectadas de manera diferente por los cambios de temperatura. Específicamente, a temperaturas más bajas, se favorecen las vías de reacción directas, que conducen a la formación de subproductos de reacción como formaldehído, metilformiato y ácido fórmico, cuyos intermedios contribuyen sustancialmente a la cobertura total de la superficie. Por otro lado, a medida que aumenta la temperatura, estas vías de reacción parecen suprimirse y pierden importancia, mientras que la vía de oxidación indirecta a través del intermediario CO_{ad} , se convierte en el proceso dominante que rige la cinética de reacción. Este comportamiento sugiere que el sistema selecciona de forma autónoma las vías de oxidación para evitar el envenenamiento completo de la superficie del electrodo. Este mecanismo se asemeja al control cinético y termodinámico que rige la cinética de reacción a bajas y altas temperaturas, respectivamente, que puede atribuirse a la menor energía disponible para impulsar las reacciones y a la elevada energía de activación necesaria para la oxidación de CO_{ad} a CO_2 .

Durante periodos prolongados en un experimento galvanostático, las oscilaciones simples cambian gradualmente a oscilaciones de modo mixto (Figura 27). A diferencia de las oscilaciones simples, las oscilaciones de modo mixto presentan una amplitud casi constante y ninguna tendencia clara es observada en la frecuencia de oscilación a distintas temperaturas.

Sin embargo, dos tendencias principales en las características de las oscilaciones se hacen evidentes con el aumento de la temperatura. En primer lugar, la región en la que el potencial cae hasta alrededor de 0,40 V se vuelve más estrecha, lo que puede atribuirse al aumento de la velocidad del ciclo de restauración de la concentración de metanol en la doble capa. Esto se respalda por el aumento en la magnitud de la derivada de las curvas. En segundo lugar, las fluctuaciones en las oscilaciones mixtas en el potencial alrededor de 0,73 V vs. RHE disminuyen en magnitud con el aumento de la temperatura. Este comportamiento puede relacionarse con el favorecimiento de las vías de formación de subproductos de reacción a menores temperaturas, las cuales ocurren en vías paralelas a la formación de CO_{ad} , afectando su velocidad de formación y consumo, dando origen a las fluctuaciones mayores en el potencial, como fue observado mediante modelado microcinético.

Los dos fenómenos combinados, es decir, el aumento de la velocidad de restauración de la concentración de metanol y el favorecimiento de la vía de oxidación por el intermedio CO_{ad} a medida que aumenta la temperatura, resultan en un incremento de la cobertura media del electrodo durante las oscilaciones, lo que da lugar a valores más altos de E_{mean} . Es fundamental destacar que este aumento del potencial del electrodo, necesario para mantener la corriente aplicada, puede traducirse en una disminución de la eficiencia voltaica a temperaturas más elevadas. Por lo tanto, para mejorar la eficiencia voltaica de la MEOR, favoreciendo la formación del producto más oxidado (CO_2), se debe optimizar la transferencia de masa, evitando gradientes de concentración que podrían suprimir las oscilaciones de modo mixto, a pesar de su mayor amplitud.

Capítulo 6: Conclusiones generales

Desde una perspectiva general, en este estudio hemos integrado enfoques teóricos y experimentales para obtener información que contribuya a comprender el mecanismo de reacción de la MEOR y cómo las vías de reacción se ven afectadas por diferentes condiciones experimentales. Tanto en experimentos computacionales como en experimentos de laboratorio, la respuesta en régimen oscilatorio se ha destacado como una herramienta más sensible y confiable para evaluar el mecanismo de reacción y estudiar procesos en la superficie del electrodo en comparación con la respuesta obtenida en regímenes convencionales. Esta

sensibilidad requiere un control preciso de las condiciones experimentales, ya que variables ocultas como el caudal de gas superficial pueden afectar la respuesta y llevar a conclusiones equivocadas. La coherencia entre los resultados numéricos y experimentales demuestra la complementariedad entre ambos enfoques, lo cual permite establecer un puente para correlacionar los procesos a nivel microscópico con la respuesta electroquímica obtenida a nivel de laboratorio.

Por medio del modelado microcinético, se logró proponer y validar un mecanismo de reacción, así como determinar los parámetros cinéticos asociados a cada etapa. Un análisis detallado del modelo validado permitió clasificar las reacciones según su contribución a la respuesta cinética. La combinación de resultados numéricos con experimentales representó un grande avance en la comprensión del comportamiento oscilatorio, especialmente en lo que respecta a las oscilaciones de modo mixto, que hasta ahora han sido poco comprendidas. Específicamente, se observó que las modulaciones en el potencial se deben a especies que causan una variación en la velocidad de formación/consumo de especies CO_{ad} en la superficie. Por otro lado, cuando los fenómenos de transporte de masa se vuelven significativos, la caída periódica en el potencial para valores bajos se atribuye principalmente a un restablecimiento de la concentración de metanol en la doble capa.

Finalmente, demostramos como la temperatura, un parámetro crucial en las DMFC, afecta las vías de reacción. A menor temperatura, se favorece la formación de subproductos de reacción, mientras que, a temperaturas más altas, la vía a través del intermediario CO_{ad} parece dominar la cinética de la reacción. Por otro lado, cuando los fenómenos de transferencia de masa no son significativos en la reacción, el potencial medio para mantener la corriente parece no ser afectado por variaciones en la temperatura. Sin embargo, cuando los fenómenos de transferencia de masa son significativos, un aumento en la temperatura provoca un aumento en el potencial medio, directamente asociado a la cobertura total del electrodo por especies bloqueantes. Este aumento en el potencial medio indica una disminución en la eficiencia voltaica. Para favorecer la conversión de metanol hasta CO_2 sin disminuir la eficiencia voltaica, se debe operar en temperaturas mayores de 30 °C, evitando al mismo tiempo gradientes de concentración.

Estos descubrimientos, en conjunto, proporcionan una información valiosa sobre el mecanismo de reacción, las vías dominantes y su sensibilidad a la temperatura. Esta información es fundamental para orientar el desarrollo de materiales destinados a aumentar la eficiencia de conversión y optimizar la temperatura de funcionamiento de los dispositivos de conversión de energía, contribuyendo así a la transición hacia un panorama energético más sostenible.

Capítulo 7: Perspectivas

Similar al análisis de sensibilidad propuesto en el Capítulo 3, se puede llevar a cabo un análisis de selectividad para identificar los pasos críticos que determinan la formación de productos de reacción durante un experimento electroquímico y aquellos que más influyen en la densidad de corriente. Además, los parámetros cinéticos de las etapas de reacción afectadas por la estructura de la superficie pueden ajustarse para reproducir los resultados obtenidos en la superficie monocristalina. Sobre esta base, los valores obtenidos pueden compararse con los determinados para la superficie policristalina para evaluar la influencia de los sitios activos en la cinética de reacción. Por otro lado, un modelo más realista podría tratar de incluir interacciones atractivas y repulsivas entre las especies adsorbidas, por ejemplo, considerando isothermas de Frumkin, y considerar los fenómenos de transporte de masa en el modelo, incluyendo la participación de las especies OH_{ad} en los primeros pasos de la reacción, ya que esta especie puede ser importante cuando estos fenómenos empiezan a ser significativos.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Ciclo de energia sustentável baseado na conversão de moléculas abundantes na atmosfera em produtos estrategicamente significativos e seu uso em dispositivos de conversão de energia, como as células a combustível..... 40
- Figura 2:** Esquema dos ciclos de retroalimentação positivo e negativo (indicados pelos símbolos dentro do quadro amarelo) que dão origem ao comportamento oscilatório e o seu efeito na cobertura da superfície durante as oscilações. As setas vermelhas indicam que uma alteração em uma variável causa uma alteração na mesma direção, enquanto as setas azuis indicam que a alteração ocorre na direção oposta. 46
- Figura 3:** Esquema das superfícies monocristalinas (111), (100) e (110) do eletrodo de platina. 50
- Figura 4:** Fluxograma resumido da abordagem microcinética. 54
- Figura 5:** Esquema de reação proposto para a reação de eletro-oxidação do metanol em platina policristalina em meio ácido..... 58
- Figura 6:** Esquema do circuito elétrico correspondente a uma eletroquímica convencional de 3 eletrodos..... 62
- Figura 7:** Comparação das respostas simuladas usando dois conjuntos diferentes de parâmetros cinéticos. a) e b) experimentos cronoamperométricos simulados usando o conjunto de parâmetros A e B na Tabela 2, respectivamente a $E_{app} = 0,60$ V vs. RHE. b) e c) Dinâmica oscilatória simulada do potencial da célula usando o conjunto A e B de parâmetros na Tabela 2 em $j_{app} = 0,900$ mA cm⁻² e $j_{app} = 1,000$ mA cm⁻², respectivamente. Eletrólito: solução aquosa contendo 0,5 mol L⁻¹ HClO₄ e 0,5 mol L⁻¹ CH₃OH. Os parâmetros $k_{\pm m}$ restantes estão na Tabela 3..... 75
- Figura 8:** (a) Varredura positiva de potencial experimental e simulada para a eletro-oxidação de metanol em platina; (b) coberturas correspondentes para as espécies CO_{ad}, OH_{ad} e CH₂OH_{ad} obtidas do modelo. Velocidade de varredura: 10 mV s⁻¹. Eletrólito: solução aquosa contendo 0,5 mol L⁻¹ HClO₄ e 0,5 mol L⁻¹ CH₃OH. Os parâmetros $k_{\pm m}$ estão na Tabela 3..... 78
- Figura 9:** Dinâmica oscilatória do potencial da célula durante a reação de eletro-oxidação de metanol a diferentes densidades de correntes aplicadas. a) perfil de potencial experimental e c) simulado a $j_{app} = 0,900$ mA cm⁻², e b) perfil de potencial experimental e d) simulado a $j_{app} = 1,000$ mA cm⁻². Eletrólito: solução aquosa contendo 0,5 mol L⁻¹ HClO₄ e 0,5 mol L⁻¹ CH₃OH. Os parâmetros $k_{\pm m}$ estão na Tabela 3..... 80
- Figura 10:** Coberturas superficiais das espécies CO_{ad}, OH_{ad}, CH₂OH_{ad} e CH₃OCHOH_{ad}, e a cobertura total plotada com o potencial para experimentos simulados durante a MEOR em valores constantes de densidade de corrente aplicada. (a) $j_{app} = 0,900$ mA cm⁻², e (b) $j_{app} = 1,000$ mA cm⁻². Parâmetros restantes como na Tabela 3. 82

- Figura 11:** Outros comportamentos observados de dinâmica complexa no potencial da célula durante a MEOR em diferentes densidades de correntes aplicadas. (a) $j_{app} = 1,05 \text{ mA cm}^{-2}$ (b) $j_{app} = 1,06 \text{ mA cm}^{-2}$ (curva azul $\theta_{CO} = 0,000$, curva vermelha $\theta_{CO} = 0,001$. Todas as outras condições iniciais foram zero, ver seção 2.5.2), (c) projeção bidimensional do atrator caótico e d) mapa de retorno do próximo mínimo para a série temporal em (b).84
- Figura 12:** Esquema do processo de maximização da correlação cruzada entre os dados experimentais e simulados antes do cálculo da soma do erro quadrático médio, ξ91
- Figura 13:** Esquema do processo para calcular a sensibilidade da etapa de reação r_{1a} no mecanismo da MEOR.94
- Figura 14:** Esquema de reação reduzido após a análise de sensibilidade para a MEOR. As cores diferentes nas setas indicam a contribuição para o perfil oscilatório de acordo com a escala de cores. As espécies em solução e adsorvidas são apresentadas em preto e azul, respectivamente.....96
- Figura 15:** Parâmetros eletrocinéticos, incluindo o termo dependente do potencial correspondente à formação de CO_{ad} e às etapas de reação comuns na FAEOR (linhas tracejadas) e na MEOR (linhas retas) em função do potencial do eletrodo.98
- Figura 16:** (a) Primeiro ciclo nos perfis voltamétricos de Pt(100) em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} . A figura inserida corresponde ao 10º ciclo no perfil voltamétrico do eletrodo de Pt(100) na ausência de CH_3OH , velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . (b) Curvas cronoamperométricas a $0,60 \text{ V}$ em Pt(100) em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. As linhas vermelha, preta e azul correspondem a taxas de fluxo de gás superficial de $1,0 \text{ mL s}^{-1}$, $0,3 \text{ mL s}^{-1}$ e $0,2 \text{ mL s}^{-1}$, respectivamente.....107
- Figura 17:** Perfis de varredura galvanodinâmica para a MEOR sobre um eletrodo de Pt(100) em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura: $2,0 \mu\text{A s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, em diferentes taxas de fluxo de gás superficial: (a) $0,3 \text{ mL s}^{-1}$, (b) $0,6 \text{ mL s}^{-1}$, (c) $1,0 \text{ mL s}^{-1}$, (d) $1,5 \text{ mL s}^{-1}$ e (e) $2,0 \text{ mL s}^{-1}$110
- Figura 18:** Dinâmica oscilatória do potencial da célula durante a eletro-oxidação do metanol no eletrodo de Pt(100) com $j_{app} = 0,700 \text{ mA cm}^{-2}$ e taxa de fluxo superficial de $0,3 \text{ mL s}^{-1}$. (a) Série temporal completa e (b, c, d) detalhes da série temporal completa. Eletrólito: solução aquosa contendo HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$112
- Figura 19:** Dinâmica oscilatória do potencial da célula durante a eletro-oxidação do metanol no eletrodo de Pt(100) com $j_{app} = 0,700 \text{ mA cm}^{-2}$ e taxa de fluxo superficial de $1,0 \text{ mL s}^{-1}$. (a) Série temporal completa e (b, c, d) detalhes da série temporal completa. Eletrólito: solução aquosa contendo HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$113

Figura 20: (a) Dinâmica oscilatória do potencial da célula durante a eletro-oxidação de metanol no eletrodo de Pt(100) a $j_{app} = 1,300 \text{ mA cm}^{-2}$ e fluxo superficial de $0,3 \text{ mL s}^{-1}$ e $1,0 \text{ mL s}^{-1}$. (b, c, d) Seções expandidas da série temporal completa, correspondentes às áreas sombreadas em (a). Essas regiões correspondem ao momento em que o fluxo de gás foi aumentado para valores mais altos. Eletrólito: solução aquosa contendo HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ 116

Figura 21: (a) Primeiro ciclo nos perfis voltamétricos de Pt(100) em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes temperaturas, velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} . A figura inserida corresponde ao perfil voltamétrico do eletrodo de Pt(100) na ausência de CH_3OH , velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} ; (b - f) curvas cronoamperométricas de $0,30$ a $0,70 \text{ V}$ em Pt(100) em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes temperaturas; (g) evolução temporal da energia de ativação aparente após a aplicação dos saltos de potencial de $0,30 - 0,60 \text{ V}$ e (h) evolução temporal da energia de ativação aparente após a aplicação do salto de potencial de $0,70 \text{ V}$ 122

Figura 22: Gráficos de Arrhenius para: (a,b) varreduras na direção negativa e positiva a $0,60 \text{ V}$ durante as CVs; (c,d) varreduras na direção negativa e positiva a $0,70 \text{ V}$ durante as CVs; (e,f) correntes tomadas em 5 e 14 s após o salto de potencial a $0,60 \text{ V}$ durante a CA; e (g,h,i) correntes tomadas em 5 , 14 e 600 s após o salto de potencial a $0,70 \text{ V}$ durante a CA. Condições experimentais como na Figura 21. 125

Figura 23: (a-f) Perfis galvanodinâmicos durante a MEOR em Pt(100) em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de $2,0 \mu\text{A s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ e diferentes temperaturas (as caixas correspondem a áreas expandidas dentro da janela oscilatória); (g) frequência média das oscilações durante as varreduras galvanodinâmicas em diferentes temperaturas na figura (a-f). 131

Figura 24: Séries temporais do potencial correspondente ao início do comportamento oscilatório durante a MEOR em Pt(100) em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a uma densidade de corrente normalizada aplicada, j_N , de $0,3$ e temperaturas diferentes. O valor de $j_N = 0,3$ corresponde a $0,27 \text{ mA cm}^{-2}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,36 \text{ mA cm}^{-2}$ ($15 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,46 \text{ mA cm}^{-2}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,69 \text{ mA cm}^{-2}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,84 \text{ mA cm}^{-2}$ ($30 \text{ }^\circ\text{C}$) e $1,12 \text{ mA cm}^{-2}$ ($35 \text{ }^\circ\text{C}$). As linhas vermelha e azul correspondem ao potencial mediano e médio durante a janela oscilatória, respectivamente. 135

Figura 25: (a-f) Perfis dE/dt correspondentes a um único ciclo de oscilação para a série temporal galvanostática da Figura 24; (g) velocidade global dos processos de envenenamento e de liberação de sítios; (h) gráfico $\ln\omega$ vs. $1/T$ para oscilações na Figura 24. 139

Figura 26: Representação esquemática de ΔE_{osc} , Δt_{max} e Δt_{min} durante as oscilações de potencial. 140

Figura 27: Séries temporais do potencial correspondente ao fim do comportamento oscilatório durante a MEOR em Pt(100) em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a uma densidade de corrente normalizada aplicada, j_N , de 0,3 e temperaturas diferentes. O valor de $j_N = 0,3$ corresponde a $0,27 \text{ mA cm}^{-2}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,36 \text{ mA cm}^{-2}$ ($15 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,46 \text{ mA cm}^{-2}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,69 \text{ mA cm}^{-2}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,84 \text{ mA cm}^{-2}$ ($30 \text{ }^\circ\text{C}$) e $1,12 \text{ mA cm}^{-2}$ ($35 \text{ }^\circ\text{C}$). As linhas vermelha e azul correspondem ao potencial mediano e médio durante a janela oscilatória, respectivamente.
..... 145

Figura 28: (a-f) Perfis dE/dt correspondentes ao comportamento oscilatório da Figura 27.
..... 147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Constantes utilizadas nas simulações numéricas.....	69
Tabela 2 - Conjunto A e B de parâmetros usados para as simulações da Figura 7, os valores absolutos da diferença ($\kappa_m^A - \kappa_m^B$), os valores de duas vezes a incerteza associada ($\Delta\kappa_{\pm m}$) e os valores de $\kappa_m^A - \kappa_m^B - 2 * \Delta\kappa_{\pm m}$	76
Tabela 3 - Valores dos parâmetros $\kappa_{\pm m}$ usados para as simulações microcinéticas.	79
Tabela 4 - Valores de incerteza e sensibilidade estimadas para os parâmetros usados nas simulações numéricas.	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abreviatura	Nome
CA	<i>Chronoamperometry</i> – Cronoamperometria
CE	<i>Counter electrode</i> – Contra eletrodo
CO ₂ RR	<i>CO₂ reduction reaction</i> – Reação de redução de CO ₂
CV	<i>Cyclic voltammetry</i> – Voltametria cíclica
DEMS	<i>Differential electrochemical mass spectrometry</i> – Espectrometria de massas diferencial eletroquímica
DFT	<i>Density functional theory</i> – Teoria do funcional da densidade
DMFC	<i>Direct methanol fuel cell</i> – Célula de combustível de metanol direto
EC-SERS	<i>Electrochemical-surface-enhanced Raman spectroscopy</i> – Espectroscopia Raman eletroquímica intensificada por superfície
FAEOR	<i>Formic acid electro-oxidation reaction</i> – Reação de eletro-oxidação de ácido fórmico
FCC	<i>Face centered cubic</i> – Cubica de face centrada
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
HN-NDR	<i>Hidden N-type negative differential resistance</i> – Resistência diferencial negativa do tipo N oculta
MEOR	<i>Methanol electro-oxidation reaction</i> – Reação de eletro-oxidação de metanol
MFA	<i>Mean field approximation</i> – Aproximação de campo médio
N-NDR	<i>N-type negative differential resistance</i> – Resistência diferencial negativa tipo N
ODEs	<i>Ordinary differential equations</i> – Equações diferenciais ordinárias
OER	<i>Oxygen evolution reaction</i> – Reação de evolução do oxigênio
ORR	<i>Oxygen reduction reaction</i> – Reação de redução de oxigênio

Abreviatura	Nome
RHE	<i>Reversible hydrogen electrode</i> – Eletrodo reversível de hidrogênio
WE	<i>Working electrode</i> – Eletrodo de trabalho

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Nome
ΔE_{osc}	Amplitude das oscilações
A	Área do eletrodo
C	Capacitância associada à dupla camada elétrica
\tilde{C}_d	Capacitância associada à dupla camada elétrica por unidade de área
θ_x	Cobertura da espécie x
$\vartheta_{\pm m}$	Coeficiente estequiométrico da espécie x na etapa de reação $\pm m$
$c(0)$	Concentração das espécies eletroativas na interface
C_{H_2O}	Concentração de água
C_{H^+}	Concentração de íons hidrônio
C_{CH_3OH}	Concentração de metanol
F	Constante de Faraday
$k(\phi)$	Constante de velocidade dependente de ϕ
$k_{\pm m}^0$	Constante de velocidade padrão
R	Constante universal dos gases
i_{app}	Corrente aplicada
i_C	Corrente capacitiva
i_F	Corrente Faradaica
i_{tot}	Corrente total
j_{app}	Densidade de corrente aplicada
j_N	Densidade de corrente aplicada normalizada
ϕ	Diferença de potencial na interface eletrodo – solução
$\varepsilon_{voltaic}$	Eficiência voltaica
E_{app}	Energia de ativação aparente
θ_{vac}	Fração de sítios catalíticos livres
ω	Frequência oscilatória
$f_{\pm m}$	Função que representa os parâmetros cinéticos associados às velocidades de reação

Símbolo	Nome
$\Delta\kappa_{\pm m}$	Incerteza associada ao parâmetro cinético $\kappa_{\pm m}$
E_{median}	Mediana do potencial durante as oscilações de potencial
\bar{E}_{median}	Mediana do potencial normalizada durante as oscilações de potencial
n_e	Número de elétrons
n_x	Número de mols da espécie x
N_{tot}	Número de mols de sítios eletrocatalíticos na superfície da platina
$\kappa_{\pm m}$	Parâmetro cinético pré-exponencial
$\kappa_{\pm m}^A$	Parâmetro cinético pré-exponencial pertencente ao conjunto A
$\kappa_{\pm m}^B$	Parâmetro cinético pré-exponencial pertencente ao conjunto B
E_{app}	Potencial aplicado
ΔE_{cell}	Potencial da célula a combustível em condição de operação
E	Potencial da célula
ΔE_{cell}^0	Potencial de circuito aberto da célula a combustível
ϕ_{ref}	Potencial do eletrodo de referência
E_{max}	Potencial máximo alcançado durante as oscilações
E_{mean}	Potencial médio durante as oscilações de potencial
E_{min}	Potencial mínimo alcançado durante as oscilações
E^0	Potencial padrão
$\phi_{\pm m}^0$	Potencial padrão da etapa de reação $\pm m$ durante a MEOR
E_a^0	Potencial padrão para a MEOR
E_c^0	Potencial padrão para a ORR
R_{ct}	Resistência de transferência de carga
R_s	Resistência da solução
$s_{\pm m}$	Sensibilidade
η_a	Sobrepotencial da reação no ânodo
η_c	Sobrepotencial da reação no cátodo
η_{ohm}	Sobrepotencial por queda ôhmica
η_{mt}	Sobrepotencial por transporte de massa

Símbolo	Nome
ξ	Soma do erro quadrático médio
F_s	Taxa de fluxo superficial
T	Temperatura
Δt_{max}	Tempo necessário para o eletrodo fazer a transição do potencial mínimo para o máximo
Δt_{min}	tempo necessário para o eletrodo fazer a transição do potencial máximo para o mínimo
$y_{sim,i}$	Valor simulado da variável de resposta
$\Delta\xi$	Variações na função ξ
$v_{\pm m}$	Velocidade de reação da etapa $\pm m$
$y_{exp,i}$	i -ésimo ponto de um conjunto de dados experimentais

SUMÁRIO

1	<i>Capítulo 1: Introdução geral</i>	39
1.1	Reação de eletro-oxidação de metanol.....	41
1.2	Instabilidades cinéticas na resposta eletroquímica	44
1.2.1	Origem das instabilidades cinéticas	45
1.3	Eletroquímica de interfaces em superfícies monocristalinas.....	49
1.4	Estrutura da tese	50
2	<i>Capítulo 2: Modelagem microcinética da MEOR</i>	52
2.1	Introdução	53
2.2	Etapa 1: Compilação de informação e hipótese do mecanismo.....	56
2.3	Etapa 2: Formulação do modelo microcinético	60
2.4	Etapa 3: Simulações numéricas	69
2.5	Métodos.....	70
2.5.1	Experimentos eletroquímicos	70
2.5.2	Determinação dos parâmetros eletrocinéticos	71
2.6	Etapa 4: Comparação com experimentos.....	72
2.6.1	O papel dos fenômenos auto-organizados.....	79
2.6.2	Outras previsões do modelo microcinético da MEOR	83
2.7	Conclusões parciais.....	86
3	<i>Capítulo 3: Análise do modelo microcinético</i>	87
3.1	Análise de sensibilidade.....	89
3.2	Metodologia.....	92
3.3	Análise de sensibilidade no modelo microcinético da MEOR	93
3.4	Conclusões parciais.....	100
4	<i>Capítulo 4: A MEOR sobre superfícies monocristalinas de Pt(100)</i>	101
4.1	Introdução	102
4.2	Métodos.....	103

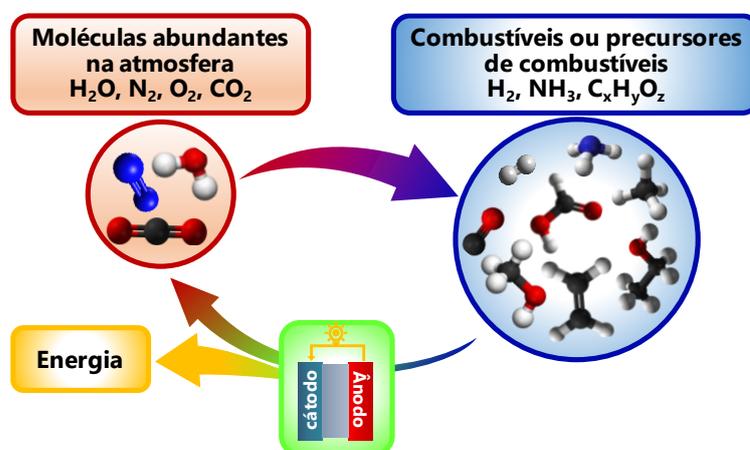
4.3	Resultados	104
4.3.1	Medidas em regime convencional	105
4.3.2	Medidas em regime oscilatório.....	108
4.4	Conclusões parciais.....	117
5	<i>Capítulo 5: Influência da temperatura na MEOR sobre superfícies de Pt(100)</i>	119
5.1	Introdução	120
5.2	Métodos.....	120
5.3	Resultados e discussão	121
5.3.1	Energias de ativação aparentes: Experimentos em regime convencional.....	121
5.3.2	Cinética dependente da temperatura: Medidas de regime oscilatório	129
5.3.2.1	Eficiência voltaica em regime oscilatório.....	133
5.3.2.2	Comportamento a curto prazo: Oscilações simples	137
5.3.2.3	Comportamento a longo prazo: Oscilações de modo mosto.....	144
5.4	Conclusões parciais.....	149
6	<i>Capítulo 6: Conclusões gerais</i>	151
6.1	Artigos publicados e manuscritos em preparação	154
7	<i>Capítulo 7: Perspectivas</i>	156
	REFERÊNCIAS	159
	ANEXOS	172

Capítulo 1:

Introdução geral

O crescimento contínuo da população mundial tem dado origem a dois importantes desafios globais, os quais, embora interligados, são distintos. O primeiro desafio está associado ao aumento da demanda energética, cuja solução requer a diversificação das fontes utilizadas para a geração de energia. É imperativo que essas fontes sejam predominantemente renováveis, com o objetivo de promover a transição para um cenário independente dos combustíveis derivados do petróleo. Por outro lado, o segundo problema está relacionado ao aumento da quantidade de CO_2 na atmosfera, principalmente devido às atividades antropogênicas, intensificando o efeito estufa e contribuindo para o aquecimento global. Nesse contexto, a solução requer uma redução urgente na quantidade líquida de CO_2 liberada, visando atingir metas de emissões líquidas negativas.^{45,46} Uma abordagem promissora para enfrentar esses desafios consiste na conversão de moléculas abundantes na atmosfera, como H_2O , N_2 , O_2 e CO_2 , em produtos químicos estrategicamente significativos, combustíveis utilizáveis ou precursores de combustíveis, como H_2 , NH_3 e $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ (hidrocarbonetos).⁴⁷ A implementação desse ciclo de energia sustentável não apenas contribuiria para a redução das emissões líquidas de CO_2 por meio de sua reutilização na reação de redução de CO_2 (CO_2 reduction reaction, CO_2RR), mas também forneceria diversos produtos químicos passíveis de serem utilizados na geração de energia em dispositivos como as células a combustível, impulsionando um futuro sustentável (Figura 1).

Figura 1: Ciclo de energia sustentável baseado na conversão de moléculas abundantes na atmosfera em produtos estrategicamente significativos e seu uso em dispositivos de conversão de energia, como as células a combustível.



Fonte: autoria própria.

1.1 Reação de eletro-oxidação de metanol

Entre as moléculas que compõem o ciclo de energia sustentável na Figura 1, o metanol se destaca, pois pode ser produzido a partir da CO₂RR com altas eficiências⁴⁸ e serve como matéria-prima direta em células a combustível de metanol direto (*direct methanol fuel cells*, DMFC), devido à sua elevada capacidade energética por unidade de volume e de massa (4,82 kWh L⁻¹ e 6,09 kWh Kg⁻¹).⁴⁹⁻⁵¹ Assim, ele pode ser empregado na geração de energia elétrica,^{1,2} estabelecendo um ciclo de energia sustentável e reduzindo a dependência de uma única fonte de energia. Além disso, considerando o baixo potencial padrão necessário para oxidar o metanol, a reação de eletro-oxidação de metanol (*methanol electro-oxidation reaction*, MEOR) oferece uma alternativa à reação de evolução do oxigênio (*oxygen evolution reaction*, OER) no compartimento anódico de dispositivos de eletro-reforma para a produção sustentável de hidrogênio por meio de eletrólise.^{3,4} Essa substituição resulta em um potencial termodinâmico para a produção de hidrogênio de 0.016 V, muito menor que o potencial termodinâmico obtido a partir da eletrólise da água (1.229 V),⁵⁰ alinhando-se às aspirações de uma economia sustentável e ressaltando a importância da MEOR no panorama energético.

Nas DMFCs, a MEOR ocorre no compartimento anódico, gerando CO₂ e prótons durante a sua oxidação completa em meio ácido, conforme a reação r1. Por outro lado, no compartimento catódico, ocorre a reação de redução de oxigênio (*oxygen reduction reaction*, ORR), produzindo água quando a reação é completa (r2). Assim, o balanço entre as duas reações r1 e r2 leva à reação r3, que é a reação global numa DMFC.



A partir dos dados termodinâmicos, é possível obter os potenciais padrão (E^0) para cada reação, resultando em um potencial anódico padrão $E_a^0 = 0,016 \text{ V}$, um potencial catódico

$E_c^0 = 1,229$ V e uma diferença de potencial para a célula $\Delta E_{cell}^0 = 1,213$ V. Cabe notar que ΔE_{cell}^0 é calculado a partir de $E_c^0 - E_a^0$ e é conhecido como a força eletromotriz ou potencial de circuito aberto, pois é calculado em condições de equilíbrio. Já em condições de operação, ou seja, quando a corrente é extraída da célula de combustível, o potencial real da célula (ΔE_{cell}) é reduzido em relação ao seu potencial ideal (ΔE_{cell}^0), sendo os desvios do potencial em relação ao potencial ideal denominados polarização eletródica. Os processos responsáveis pelo aparecimento da polarização eletródica estão principalmente relacionados com a polarização por queda ôhmica, polarização por transporte de massa e polarização por ativação (Equação 1).^{50,52}

$$\Delta E_{cell} = \Delta E_{cell}^0 - \eta_{mt} - \eta_{ohm} - \eta_c - \eta_a \quad \text{Eq. 1}$$

Em que η_{mt} representa o sobrepotencial por transporte de massa devido à lenta chegada da espécie reagente à superfície dos eletrodos, η_{ohm} representa o sobrepotencial por queda ôhmica devido à resistência dos componentes da célula, e η_c e η_a representam o sobrepotencial da reação no cátodo e no ânodo, respectivamente, surgindo devido à lenta cinética das reações em cada um dos eletrodos.

Nesse contexto, a eficiência da célula pode ser avaliada a partir da eficiência voltaica ($\varepsilon_{voltaic}$), indicando o quão distante o potencial da célula se afasta do seu valor ideal. Essa eficiência é definida pela relação entre o potencial da célula em condições de operação e o potencial da célula em condições de circuito aberto (Equação 2).

$$\varepsilon_{voltaic} = \frac{\Delta E_{cell}}{\Delta E_{cell}^0} = \frac{\Delta E_{cell}^0 - \eta_{mt} - \eta_{ohm} - \eta_c - \eta_a}{\Delta E_{cell}^0} \quad \text{Eq. 2}$$

Vale a pena mencionar que existem outras medidas da eficiência da célula, como a eficiência termodinâmica, que avalia a quantidade de energia útil que poderia ser produzida em relação à mudança de entalpia, e a eficiência de utilização de combustível, que pode ser definida como a razão entre a massa de combustível que reagiu na célula e a massa fornecida à célula.^{50,52} No entanto, aqui enfatizamos a definição da $\varepsilon_{voltaic}$, pois será fundamental para as próximas

discussões na Seção 5.3.2.1. Focando-se na parte anódica da célula, de acordo com a Equação 2, maiores sobrepotenciais necessários para melhorar a cinética da MEOR (maiores η_a) resultam em uma diminuição na $\varepsilon_{voltaic}$. Além disso, a formação de subprodutos de reação, como formaldeído, metilformiato e ácido fórmico, que liberam menos elétrons por molécula de metanol oxidado do que a oxidação completa para CO_2 , resulta na redução da eficiência da conversão.^{1,6,53-56} Portanto, é indispensável o uso de catalisadores eficientes e seletivos que acelerem a reação ao menor sobrepotencial possível.

Os materiais à base de platina são amplamente utilizados como eletrocatalisadores para a MEOR devido às suas propriedades excepcionais para melhorar a cinética da oxidação de moléculas orgânicas de baixa massa molar.⁵⁷ No entanto, uma das desvantagens da platina como catalisador em baixas temperaturas é que sua superfície é facilmente envenenada por espécies intermediárias fortemente adsorvidas, dificultando o progresso da reação, principalmente o monóxido de carbono adsorvido (CO_{ad})⁵⁸ que requer alto sobrepotencial para sua dessorção oxidativa.^{53,59,60} Assim, os desafios residem em desenvolver catalisadores para melhorar a cinética da reação eletrocatalítica em baixo sobrepotencial, favorecendo a produção de CO_2 e, ao mesmo tempo, evitando o envenenamento da superfície do eletrodo.⁶ O desenvolvimento de catalisadores pode ser abordado utilizando intuição química e experiência com processos catalíticos relacionados, realizando testes de atividade catalítica e caracterização por técnicas físicas, químicas e espectroscópicas.²² Entretanto, essa abordagem envolve processos de tentativa e erro, implicando gasto de tempo e recursos, muitas vezes sem alcançar resultados satisfatórios. Assim, as estratégias para desenvolvimento de catalisadores devem se basear nas informações disponíveis sobre o esquema de reação e as velocidades das etapas individuais, considerando como essas velocidades são afetadas pelas mudanças nas condições experimentais nas quais o catalisador deve operar. O objetivo é identificar características específicas dos eletrocatalisadores que possam impulsionar a cinética da reação e aumentar sua seletividade em condições de operação.

Nas últimas décadas, diversos estudos têm proporcionado a obtenção de importantes informações sobre as vias de reação e os intermediários da MEOR, permitindo a proposição de alguns mecanismos de reação com formaldeído, ácido fórmico e CO_2 como os principais produtos de oxidação.^{1,6,7,54-56,61,62} No entanto, apesar do considerável número de estudos desde 1960, o mecanismo da MEOR ainda é motivo de debate.⁵⁻⁸ Portanto, são necessários estudos abrangentes para compreender a intrincada interação entre a superfície do eletrodo e os intermediários da reação, e como essa interação governa a atividade catalítica. Isso demanda uma ligação entre a descrição microscópica de cada reação elementar, ou seja, o mecanismo de reação, e os descritores cinéticos em escala de laboratório, ou seja, a resposta eletroquímica registrada durante a reação.⁹ Nesse sentido, torna-se útil complementar os estudos experimentais com estudos cinéticos baseados em modelagem matemática, que possibilitam a descrição da cinética da reação. Essas abordagens numéricas podem ser construídas considerando os processos ocorrendo no nível microscópico, conhecidas como modelagem microcinética, permitindo, enfim, correlacionar a resposta cinética global com o mecanismo de reação. Essa resposta cinética global deve ser altamente sensível aos processos ocorrendo na superfície do catalisador e deve apresentar características específicas que permitam correlacioná-la com a arquitetura do mecanismo e as velocidades individuais de cada passo de reação.

1.2 Instabilidades cinéticas na resposta eletroquímica

As respostas eletroquímicas observadas em condições estacionárias e transientes são fundamentais para o estudo de sistemas como a MEOR e sistemas eletroquímicos em geral. Elas oferecem informações complementares sobre os fenômenos que ocorrem na interface do eletrodo.⁴³ Além disso, sob várias condições experimentais, abrangendo configurações de controle de potencial ou corrente, fenômenos não lineares podem ser observados na dinâmica da reação.¹⁰⁻¹⁴ Alguns dos fenômenos não lineares que podem ser observados incluem o aparecimento de vários estados estacionários possíveis (multi-estabilidade),

oscilações simples das variáveis envolvidas na dinâmica do sistema, oscilações complexas e até mesmo comportamento caótico.¹² É importante destacar que o comportamento oscilatório emerge naturalmente em sistemas complexos,^{12,17} incluindo a MEOR em eletrodos de Pt, e não requer perturbações periódicas para induzi-lo. Nesse sentido, o comportamento oscilatório apresenta características específicas como frequência, forma da onda e amplitude, que dependem fortemente das propriedades de cada sistema, demonstrando assim maior sensibilidade às variáveis eletroquímicas em comparação com a resposta observada em regimes convencionais.^{15,16} Isso as torna uma ferramenta confiável para avaliar fenômenos interfaciais e o impacto das condições experimentais sobre eles.^{37,63}

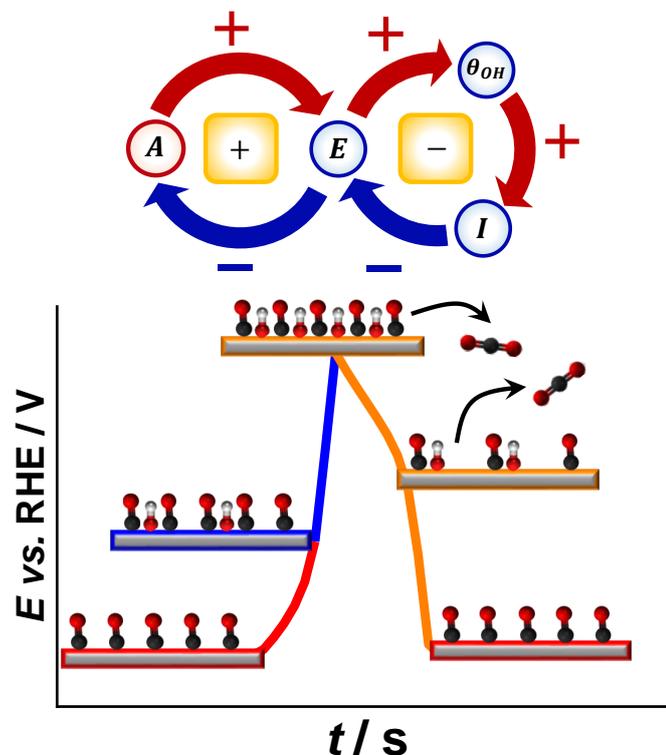
1.2.1 Origem das instabilidades cinéticas

Dado que os fenômenos não lineares não são amplamente familiares na área da eletroquímica, é importante compreender a origem dessa resposta oscilatória, uma vez que desempenha um papel crucial na obtenção de informações ao longo deste trabalho e contribui para as principais conclusões. Essa origem pode ser explicada tanto do ponto de vista físico, envolvendo os processos ocorrendo na superfície do eletrodo, quanto do ponto de vista matemático, por meio de análises de estabilidade nas equações que regem esses processos na interface eletrodo – solução. Nesta seção, concentraremos nossa explicação na origem do ponto de vista físico, o que facilitará a compreensão das discussões subsequentes ao longo do trabalho.

A causa fundamental para a ocorrência do comportamento oscilatório reside no domínio alternado dos ciclos de retroalimentação positiva e negativa na dinâmica do sistema.¹⁸ Um ciclo de retroalimentação refere-se a um processo circular no qual uma alteração em uma variável, seja química ou elétrica, causa uma nova alteração na mesma variável. Especificamente, se a mudança adicional for na mesma direção, trata-se de um ciclo de retroalimentação positivo, enquanto que se a mudança adicional for na direção oposta, o processo é chamado de ciclo de retroalimentação negativo (Figura 2). Assim, a presença desses ciclos de retroalimentação está relacionada intimamente com a arquitetura do

mecanismo de reação e como as etapas elementares são afetadas pelas variáveis eletroquímicas.

Figura 2: Esquema dos ciclos de retroalimentação positivo e negativo (indicados pelos símbolos dentro do quadro amarelo) que dão origem ao comportamento oscilatório e o seu efeito na cobertura da superfície durante as oscilações. As setas vermelhas indicam que uma alteração em uma variável causa uma alteração na mesma direção, enquanto as setas azuis indicam que a alteração ocorre na direção oposta.



Fonte: autoria própria.

Em muitos sistemas eletroquímicos, a presença do ciclo de retroalimentação positivo está relacionada com a existência de uma resistência diferencial negativa tipo N (*N-type negative differential resistance*, N-NDR), que pode ser observada na curva corrente vs. potencial devido a uma dependência não monotônica entre as duas variáveis elétricas. Para compreender a origem dessa N-NDR, consideremos um processo de oxidação no qual a corrente faradaica (corrente positiva por convenção) pode ser descrita pela Equação 3:

$$i_F = n_e F A k(\phi) c(0) \quad \text{Eq. 3}$$

Onde i_F representa a corrente Faradaica, n_e representa o número de elétrons, F é a constante de Faraday, A representa a área do eletrodo, $k(\phi)$ é a constante de velocidade que depende da diferença de potencial na interface eletrodo – solução (ϕ), e $c(0)$ é a concentração das espécies eletroativas na interface. A partir da expressão na Equação 3, a resistência a transferência de carga (R_{ct}) pode ser definida como:

$$R_{ct}^{-1} = \frac{di_F}{d\phi} = n_e F \frac{d}{d\phi} [A k(\phi) c(0)] \quad \text{Eq. 4}$$

A partir da expressão para a R_{ct} , é possível observar que a origem da N-NDR deve-se originar quando o aumento da diferença de potencial na interface em uma determinada faixa, causa uma diminuição na área disponível do eletrodo, uma diminuição na constante de velocidade, ou uma diminuição na concentração das espécies de reação no eletrodo.^{12,18} É importante mencionar que a N-NDR nem sempre pode ser observada na curva corrente vs. potencial, pois pode ser mascarada por um segundo processo eletroquímico, originando a resistência diferencial negativa do tipo N oculta (*hidden N-type negative differential resistance*, HN-NDR). Esse é o caso específico do processo que gera o ciclo de retroalimentação positivo na MEOR.⁶⁴

No contexto da MEOR, diversos estudos indicam que a HN-NDR ocorre devido à formação de espécies OH adsorvidas (OH_{ad}) a partir da água,^{17,65} processo favorecido nos eletrodos de platina quando o potencial aumenta na faixa entre 0,40 V até 0,85 V. Para compreender melhor esse processo, consideremos a MEOR em um experimento galvanostático, ou seja, em condições de corrente aplicada constante, que são as condições predominantes em todos os experimentos em regime oscilatório neste trabalho. Quando ϕ , e, portanto, o potencial medido da célula E , aumenta levemente para um valor positivo, a formação de espécies OH_{ad} é favorecida causando um maior bloqueio da superfície eletroativa, uma vez que as espécies CO_{ad} já estão presentes na superfície desde potenciais baixos (conforme mostrado na parte inferior da Figura 2). Assim, um aumento no potencial

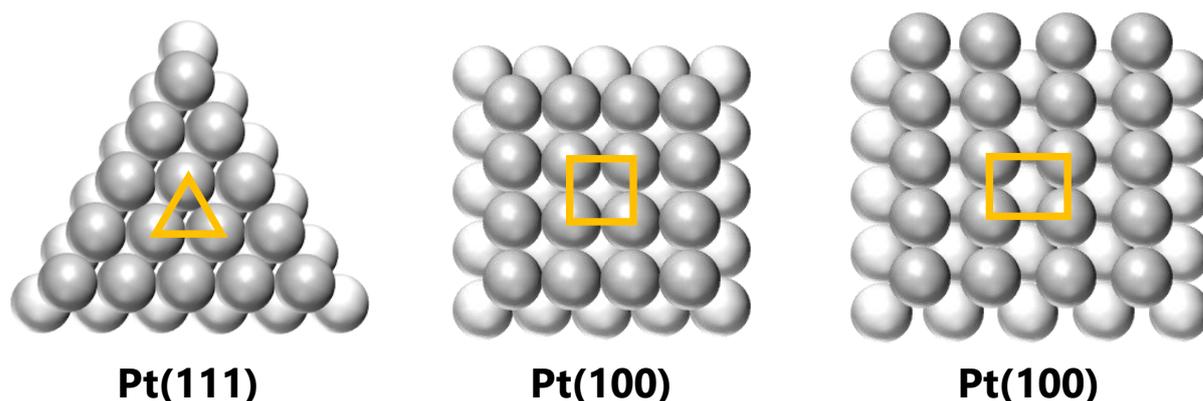
implica inicialmente uma diminuição na área eletroativa. Com a diminuição na área eletroativa disponível, ocorre um aumento adicional do potencial do eletrodo, buscando acelerar a reação para sustentar a corrente aplicada. Este é um processo auto catalítico, no qual um aumento no potencial resultará em um aumento adicional nesta mesma variável (ciclo de retroalimentação positivo na Figura 2).⁷ Este processo, na ausência de outros ciclos de retroalimentação, causa apenas bi-estabilidade. Portanto, para o surgimento das oscilações, é necessário um ciclo de retroalimentação negativo que responda com certo atraso às mudanças no potencial e na corrente.^{34,66,67} Esse ciclo de retroalimentação negativo tem sido associado à reação entre as espécies OH_{ad} e CO_{ad} para produzir CO_2 , processo favorecido em valores elevados de potencial. Este processo libera elétrons e sítios na superfície do eletrodo, portanto o potencial necessário para manter a corrente aplicada diminui.¹² Nesse sentido, um aumento no potencial implicará uma diminuição posterior nesta mesma variável, caracterizando o ciclo de retroalimentação negativo (conforme representado na Figura 2).

Nesse contexto, as características do comportamento oscilatório durante um experimento galvanostático dependem do acoplamento entre os ciclos de retroalimentação, os quais estão intimamente relacionados ao esquema de reação e à interação entre as variáveis do sistema. Essa interação resulta em mudanças periódicas na cobertura da superfície do eletrodo por espécies bloqueadoras, onde coberturas maiores resultam em um potencial mais alto necessário para manter a corrente aplicada, enquanto que esse potencial diminui quando os sítios da superfície são liberados.³⁷ Consequentemente, as características dos padrões oscilatórios são fortemente determinadas pela velocidade de cada uma das etapas da reação.^{63,68} Como resultado, os experimentos eletroquímicos no regime oscilatório podem fornecer informações exclusivas sobre o estudo dos fenômenos de superfície e o mecanismo de reação.⁹

1.3**Eletroquímica de interfaces em superfícies monocristalinas**

Como mencionado anteriormente, a MEOR envolve espécies adsorvidas na superfície do eletrodo durante sua transformação de reagentes em produtos. As energias de adsorção desses intermediários, governadas pela força de interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície, determinam as mudanças de energia ao longo do caminho da reação e, conseqüentemente, afetam a velocidade global da reação.¹⁹ Por esse motivo, além da arquitetura do mecanismo de reação, também é necessário estudar a correlação entre a estrutura e composição da superfície do eletrodo e a atividade eletrocatalítica. Nesse contexto, a eletroquímica interfacial usando eletrodos de monocristalinos surgiu como uma ferramenta poderosa, uma vez esses eletrodos possuem uma distribuição controlada de átomos na superfície, permitindo um controle preciso de sítios ativos específicos.^{19,69} Isso os torna adequados para estabelecer correlações entre as propriedades eletrocatalíticas e as propriedades da superfície do eletrodo.

Os arranjos atômicos na superfície dos eletrodos mais simples obtidos a partir de metais que cristalizam na rede cristalina cubica de face centrada (*face-centered cubic*, FCC), como é o caso da platina, são definidos pelos planos com índices de Miller (111), (100) e (110),¹⁹ conforme ilustrado na Figura 3. Esses planos basais apresentam uma distribuição com um tipo único de sitio ativo disposto em uma estrutura 2D perfeita, sem degraus ou dobras, ao longo de uma superfície teoricamente infinita com átomos dispostos em uma simetria hexagonal, retangular e quadrada, respectivamente. Enquanto os átomos no seio da estrutura cristalina FCC possuem 12 átomos vizinhos, os átomos na superfície dos planos (111), (100) e (110) possuem 9, 8 e 6 átomos, respectivamente.¹⁹ Assim, os 3 planos basais apresentam densidades de empacotamento atômico e, portanto, energias de superfície diferentes, resultando em sítios ativos com reatividades distintas aos processos de adsorção. Em consequência, a resposta eletroquímica em eletrodos com superfícies monocristalinas manifesta maior sensibilidade para estudar reações que envolvem processos de adsorção, como evidenciado, por exemplo, pela diferença entre os perfis voltamétricos para os três planos basais em soluções de ácido perclórico e sulfúrico.^{69,70}

Figura 3: Esquema das superfícies monocristalinas (111), (100) e (110) do eletrodo de platina.

Fonte: autoria própria.

Apesar da alta sensibilidade da resposta voltamétrica obtida mediante eletrodos com superfícies monocristalinas, quando a reação apresenta vários intermediários em superfície até gerar os produtos finais, é muito difícil correlacionar um pico com processos específicos, pois, na maioria das vezes, mais de um processo está acoplado e contribui para o mesmo pico. Nesse sentido, a resposta eletroquímica de experimentos em regime oscilatório obtida em superfícies monocristalinas pode facilitar a correlação entre o comportamento eletroquímico e as propriedades microscópicas. Entre os eletrodos de platina monocristalina de baixos índices de Miller, o plano de Pt(100) se destaca por sua notável atividade em potenciais mais altos,^{20,21} uma região crítica em que a MEOR vai além do envenenamento do eletrodo. Nesse sentido, a resposta eletroquímica registrada em regimes oscilatórios durante a MEOR em um eletrodo de Pt(100) serve como uma ferramenta efetiva e sensível para obter informações valiosas sobre o mecanismo de reação e como ele responde a diferentes condições.

1.4

Estrutura da tese

Com base no exposto, o principal objetivo deste trabalho é a obtenção de informações que contribuam para a compreensão do mecanismo da reação da MEOR e a determinação das vias de reação predominantes na dinâmica da reação, avaliando como elas são influenciadas

pelas condições experimentais. Para isso, integramos abordagens numéricas e experimentais, incluindo modelagem microcinética e medidas eletroquímicas usando eletrodos de platina policristalinos e monocristalinos com orientação cristalográfica (100). Assim, uma vez apresentada a motivação e a introdução geral, os seguintes capítulos da tese estão organizados da seguinte forma:

O Capítulo 2 apresenta a formulação e validação do modelo microcinético para a MEOR em platina policristalina, dando como resultado importante evidencia cinética de um mecanismo de reação, bem como o valor dos parâmetros cinéticos associados a cada etapa de reação.

No Capítulo 3, propõe-se uma análise de sensibilidade para o modelo microcinético, identificando e classificando as etapas individuais de reação de acordo com sua contribuição para a cinética global.

O Capítulo 4 adentra-se à análise da resposta eletroquímica da MEOR em superfícies monocristalinas, com foco especial na superfície de Pt(100). Destaca-se a sensibilidade superior das oscilações em comparação com as medidas em regime convencional, fornecendo insights sobre a origem das oscilações de modo misto, até então pouco compreendidas.

Com um mecanismo proposto e a origem das oscilações elucidada, o Capítulo 5 aborda o efeito da temperatura na MEOR na superfície de Pt(100), identificando como as diferentes vias de reação são influenciadas pela temperatura.

O Capítulo 6 apresenta as conclusões gerais, destacando os principais resultados obtidos ao longo deste trabalho.

E finalmente, o Capítulo 7 delinea as perspectivas para trabalhos nesta área, apontando alguns desafios a serem superados para um entendimento mais aprofundado da MEOR e o desenvolvimento de materiais com aplicações práticas.

Capítulo 2:

Modelagem microcinética da MEOR

Parte deste capítulo foi baseado numa publicação previa. Reproduzido com permissão de PAREDES-SALAZAR, Enrique A.; CALDERÓN-CÁRDENAS, Alfredo; VARELA, Hamilton. Microkinetic Modeling of the Methanol Electro-oxidation Reaction on Platinum. **ACS Catalysis**, v. 13, p. 9366–9378, 2023. DOI: 10.1021/acscatal.3c00838. Copyright 2023 American Chemical Society.

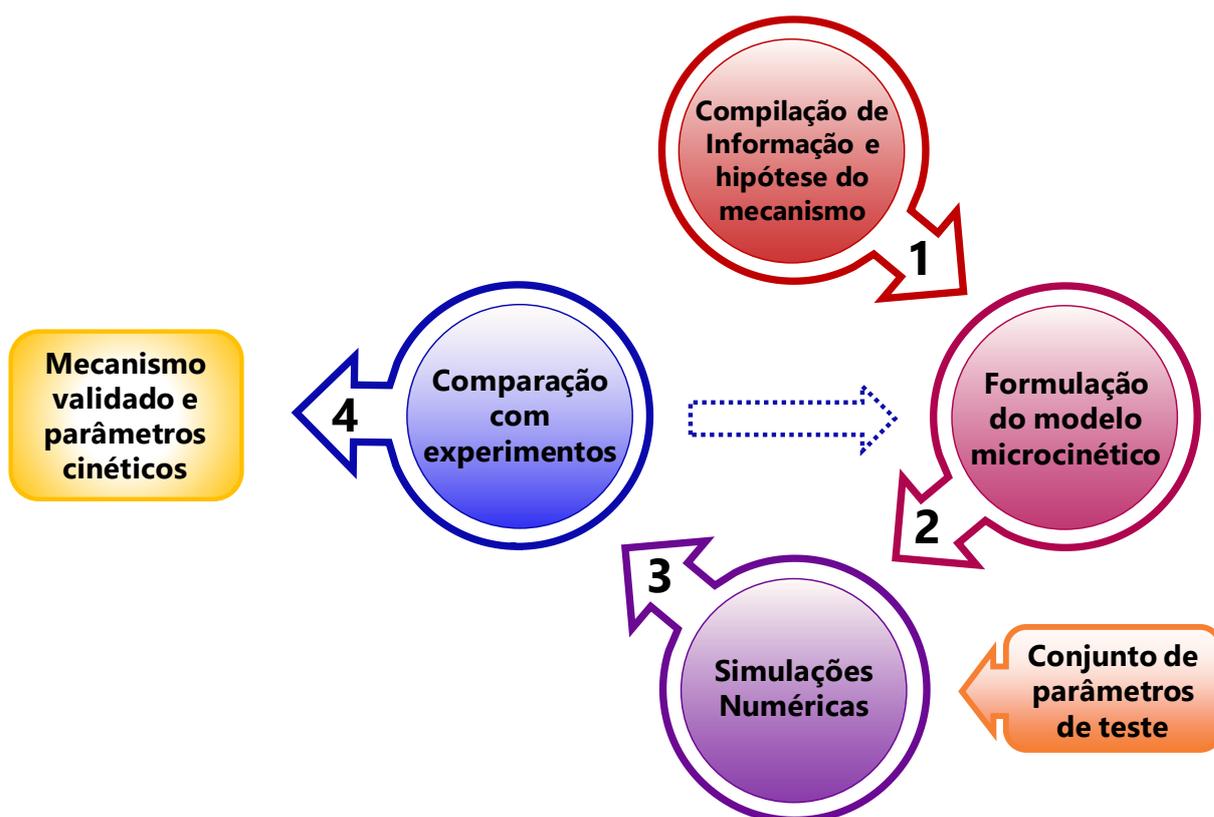
2.1 Introdução

Antes de explorar a modelagem microcinética em detalhes, é importante ressaltar a diferença entre modelos cinéticos e modelos microcinéticos. Os modelos cinéticos são geralmente utilizados para descrever a cinética de reação experimental de um sistema por meio de expressões de velocidade semiempíricas. Nesse caso, os parâmetros cinéticos na equação de velocidade dependem fortemente das condições experimentais, e suas previsões geralmente são válidas apenas para um intervalo limitado de condições de reação.²² Esses modelos são frequentemente empregados para avaliar o desempenho e a estabilidade de reatores e catalisadores. No entanto, muitas vezes se baseiam em simplificações, como o estado estacionário, vias de reação predominantes ou intermediários de superfície mais abundantes, excluindo a contribuição de etapas cruciais da reação em diferentes condições experimentais. Por outro lado, a abordagem microcinética busca incorporar a química fundamental das interações entre a superfície do eletrodo e os intermediários de reação. Isso permite descrever a velocidade da reação por meio de um modelo formulado a partir de um mecanismo de reação sem fazer suposições prévias e levando em consideração todas as reações de única etapa conhecidas.²²⁻²⁵ Vale ressaltar que os modelos microcinéticos não devem ser considerados mais fundamentais que os modelos cinéticos, pois cada um deles serve a propósitos distintos. No entanto, para o nosso objetivo de obter uma compreensão detalhada da MEOR e de como o processo catalítico ocorre na superfície do eletrodo, os modelos microcinéticos se mostram mais adequados.

A modelagem microcinética envolve essencialmente quatro etapas (conforme ilustrado na Figura 4).⁹ O processo começa com i) a compilação de informações disponível sobre o sistema, o que possibilita a proposição de um mecanismo de reação. A partir desse mecanismo, é possível ii) formular um modelo, tipicamente descrito por um conjunto de equações diferenciais ordinárias (*ordinary differential equations*, ODEs) que incorporam os parâmetros eletrocinéticos diretamente relacionados às constantes de velocidade de cada etapa da reação.^{9,27,71} iii) O modelo é resolvido, comumente utilizando métodos numéricos, e iv) os resultados simulados são avaliados comparando-os com conjuntos de dados

experimentais da cinética da reação catalítica em questão.^{9,27} Se os resultados do modelo estão em consonância com as observações experimentais, o modelo é validado. Caso contrário, o modelo deve ser ajustado e reavaliado para aprimorar a descrição das observações experimentais. É importante destacar que o tipo e a quantidade de experimentos com os quais os resultados do modelo microcinético são comparados desempenham um papel fundamental na confiabilidade da validação.

Figura 4: Fluxograma resumido da abordagem microcinética.



Fonte: adaptado da referência 9.

Dentre os experimentos tradicionalmente empregados na eletrocatalise, os experimentos cronoamperométricos e voltamétricos são amplamente utilizados para avaliar o comportamento dinâmico de um sistema após a perturbação de um estado inicial específico. No entanto, é importante observar que diferentes modelos microcinéticos associados a esquemas de reação distintos podem resultar em respostas eletroquímicas semelhantes,²⁴ e,

em alguns casos, a eletro-oxidação de pequenas moléculas orgânicas, como ácido fórmico, metanol e etanol, que possuem mecanismos de reação diferentes^{8,72} pode resultar em perfis voltamétricos semelhantes.⁷³ Isso sugere que experimentos convencionais podem não ser suficientes para selecionar e validar um modelo específico. Portanto, são necessários experimentos eletroquímicos cujas respostas revelem características mais distintivas de cada sistema de reação. Nesse sentido, as oscilações na resposta eletroquímica, como oscilações de potencial durante um experimento galvanostático (ou seja, com corrente aplicada constante), podem ser extremamente úteis. Isto ocorre porque, como mencionado no capítulo 1, os padrões oscilatórios são fortemente influenciados pelas velocidades de cada etapa da reação e, portanto, são sensíveis aos parâmetros eletrocinéticos associados.^{12,74} Assim, as oscilações se tornam uma ferramenta importante para avaliar a confiabilidade do mecanismo de reação e dos resultados do modelo microcinético. Em resumo, uma condição crítica de nossa análise é que, se um modelo microcinético for capaz de simular as principais características da resposta eletroquímica do sistema em diferentes condições experimentais, especialmente aquelas relacionadas ao comportamento oscilatório, utilizando o mesmo conjunto de parâmetros eletrocinéticos, é provável que esse modelo represente o mecanismo de reação real.

Na literatura, diversos modelos foram propostos para simular experimentos em regime oscilatório, abordando diferentes níveis de complexidade.^{67,75-77} Por exemplo, Sauerbrei *et al.*⁷⁶ desenvolveram um modelo com base em um esquema de reação simplificado, considerando apenas as espécies CO e HCO como intermediários, os quais são oxidados por espécies oxigenadas provenientes da água. O objetivo principal desse trabalho foi apresentar ferramentas matemáticas para o desenvolvimento de modelos. No entanto, os autores reconheceram que um modelo quantitativo mais abrangente deveria incorporar todas as reações que contribuem para a corrente total, incluindo vias paralelas de oxidação, como a formação de formaldeído e ácido fórmico. Por outro lado, Nagao *et al.*^{67,77} propuseram um modelo baseado em um mecanismo mais completo, simulando resultados de experimentos galvanostáticos em regime oscilatório. No entanto, esse modelo não

considerou algumas etapas experimentais comprovadas e não conseguiu reproduzir quantitativamente certas características essenciais, como o período das oscilações.

Neste capítulo, apresentamos o desenvolvimento de um modelo microcinético para a MEOR em platina policristalina em meio ácido. Esse modelo é capaz de simular tanto o perfil voltamétrico experimental quanto a dinâmica não linear observada em experimentos galvanostáticos sob diversas condições. Além disso, pela primeira vez, até onde sabemos, o modelo é capaz de reproduzir a dinâmica caótica encontrada em experimentos, usando o mesmo conjunto de parâmetros eletrocinéticos. Portanto, os resultados do modelo microcinético sugerem que o mecanismo de reação proposto aqui é uma possibilidade bastante plausível do mecanismo de reação real.

2.2

Etapa 1: Compilação de informação e hipótese do mecanismo

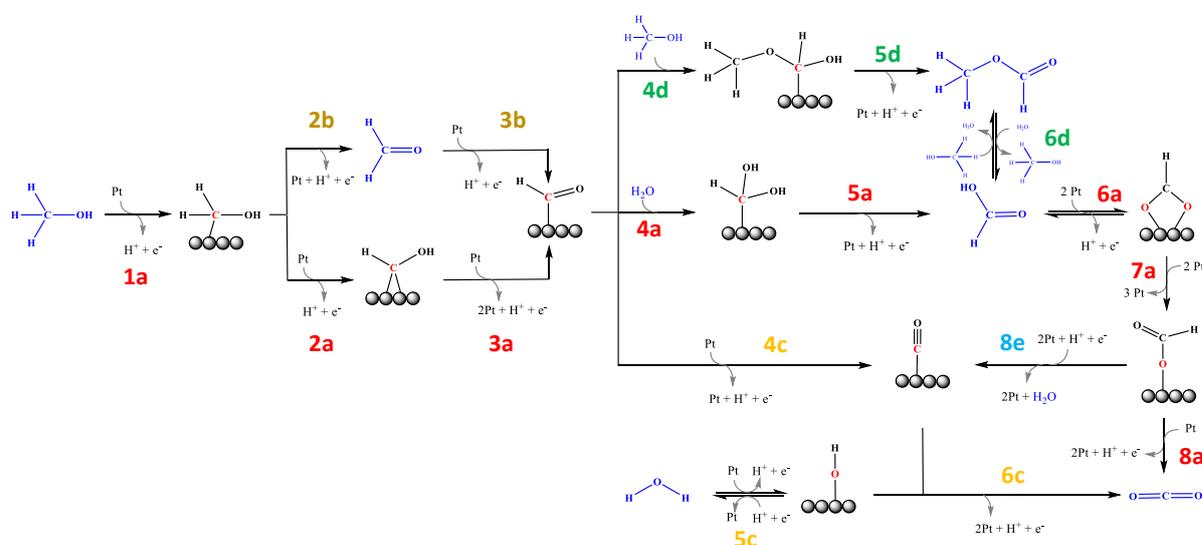
A primeira etapa na modelagem microcinética envolve a compilação das informações relevantes sobre intermediários e vias da reação, o que possibilita a proposição de um mecanismo de reação que leva em consideração a natureza da superfície catalítica. Técnicas como a voltametria cíclica (*cyclic voltammetry*, CV) fornecem informações sobre a superfície do eletrodo e uma visão global da cinética da reação em superfície.⁷⁸ Para obter informações em uma escala mais microscópica, são empregadas técnicas espectroscópicas ou de análise de produtos acopladas de forma *in situ* e *on-line* ao sistema eletroquímico. Por exemplo, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier-transform Infrared spectroscopy*, FTIR) e a espectroscopia Raman eletroquímica intensificada por superfície (*electrochemical-surface enhanced Raman spectroscopic*, EC-SERS) permitem a identificação de espécies adsorvidas ou em solução, a forma como essas espécies se adsorvem e sua dependência em relação ao potencial.^{79–81} Além disso, a espectrometria de massas diferencial eletroquímica (*differential electrochemical mass spectrometry*, DEMS) e a cromatografia de líquidos ou gases possibilitam a análise de subprodutos de reação gerados.^{82–84} No entanto, nem sempre é possível determinar todos os intermediários devido a diversas limitações.⁷⁸ Em

tais casos, abordagens baseadas em cálculos quânticos, como a teoria do funcional da densidade (*density functional theory*, DFT), são úteis para propor intermediários de reação em sistemas catalíticos simplificados.^{85–87} Dessa forma, a combinação dessas técnicas permite uma compreensão mais abrangente dos processos que ocorrem em superfícies catalíticas, possibilitando a proposição de um mecanismo de reação.

A MEOR é uma das reações mais estudadas em eletrocatalise, e, portanto, existe uma ampla bibliografia disponível sobre seu comportamento cinético sobre platina.^{1,6,88–94,7,8,54–56,59,60,62,16} As informações mais relevantes que permitem formular um mecanismo são detalhadas a seguir: a molécula de metanol adsorve-se na superfície da platina e requer 3 sítios de platina contíguos⁸⁹ para passar por várias etapas de desidrogenação até se transformar em CO_{ad} , que posteriormente se converte em CO_2 . A influência do pH na reação levou à consideração da espécie OH no mecanismo.⁹⁰ Com base nos resultados obtidos em experimentos envolvendo substituição isotópica, foi proposto que, em solução aquosa, a adsorção do metanol ocorre pelo átomo de carbono devido a diferenças no campo elétrico local e a interações hidrofílicas e hidrofóbicas da molécula com a solução.⁹¹ Um intermediário adsorvido pelo átomo de carbono, que contenha também hidrogênio e oxigênio, deve estar adsorvido a superfície da platina antes da formação do CO_{ad} .^{59,60,92} A espécie CO_{ad} pode se adsorver de duas formas: na configuração linear, ocupando um sítio na superfície, ou na configuração bidentado, que ocupa dois sítios ativos.⁵⁹ Por meio de técnicas de análise de produtos,^{56,93,94} foram detectados subprodutos da MEOR, como formaldeído (HCHO), ácido fórmico (HCOOH) e metilformiato (CH_3OCHO), além de CO_2 . A identificação do intermediário formiato adsorvido na configuração ponte, ou seja, pelos dois átomos de oxigênio,⁸⁸ e do metilformiato⁵⁴ em vias diferente da via de formação de CO_{ad} , confirmou que a MEOR ocorre por vias paralelas. O metilformiato pode estar em equilíbrio químico com o ácido fórmico em solução, no entanto, este último também pode ser adsorvido de volta na superfície do eletrodo e passar pelo processo de oxidação até se transformar em CO_2 .^{54,56} Essa via de reação pode ser complementada pelo mecanismo da reação de eletro-oxidação de ácido fórmico (*formic acid electro-oxidation reaction*, FAEOR), que foi proposto recentemente por nosso

grupo de pesquisa.²⁷ O mecanismo proposto, que incorpora todos os detalhes mencionados, é mostrado na Figura 5.

Figura 5: Esquema de reação proposto para a reação de eletro-oxidação do metanol em platina policristalina em meio ácido.

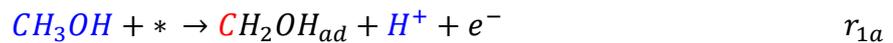


Fonte: adaptado da referência 37.

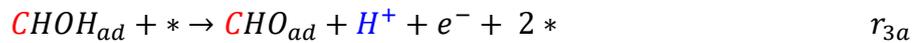
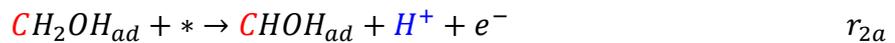
O esquema da MEOR proposto denota uma arquitetura complexa com várias vias de reação sequenciais e paralelas. A via indireta para a produção de CO_2 via monóxido de carbono adsorvido (CO_{ad}) envolve as etapas de desidrogenação 1a, 2a, 3a e 4c com espécies fortemente adsorvidas aos sítios de Pt vizinhos,^{55,62,95} seguido da oxidação de CO_{ad} através de espécies oxigenadas (OH_{ad}) na superfície da Pt para produzir CO_2 (etapa 6c).⁹⁶ Uma via alternativa pode acontecer após a primeira etapa de desidrogenação para produzir HCHO que pode difundir para a solução ou ser adsorvido novamente produzindo HCO_{ad} (etapas 2b e 3b, respectivamente) para continuar a reação.^{56,97} A espécie HCO_{ad} pode reagir com moléculas de água e metanol para produzir HCOOH ⁸⁸ ou CH_3OCHO , respectivamente (etapas 4a, 5a e 4d, 5d, respectivamente). As duas espécies podem ser convertidas uma na outra através da etapa 6d.⁵⁴ Finalmente, a oxidação do produto parcialmente oxidado ácido fórmico ocorre pelas etapas de desidrogenação e desidratação (etapas 6a, 7a, 8a e 8e), com espécies de formiato adsorvido como intermediário comum.²⁷ As reações de etapa única estão listadas abaixo (r_{1a}

a r_{8e}), onde as espécies em solução são mostradas em azul e o átomo adsorvido em cada adsorbato é mostrado em vermelho. O símbolo * refere-se aos sítios ativos disponíveis na superfície do eletrodo envolvidos em cada etapa. É importante observar que nas reações descritas por r_{3a} , r_{4c} , r_{7a} e r_{8a} , embora o produto em si não seja adsorvido em um sítio ativo adicional na superfície da platina, a molécula reagente requer sítios livres vizinhos adicionais para facilitar as transformações moleculares necessárias. Isso é crucial, pois o reagente passa por mudanças momentâneas na orientação ou conformação, que são necessárias para a quebra ou formação de ligações que levam à geração do produto.^{27,89}

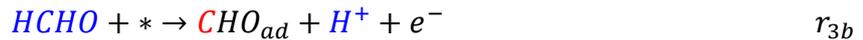
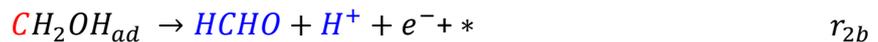
Adsorção do CH_3OH



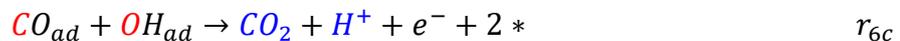
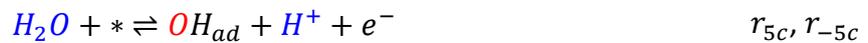
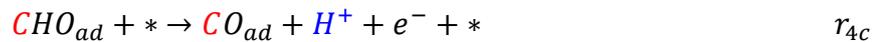
Formação do HCO_{ad} – Via desidrogenação



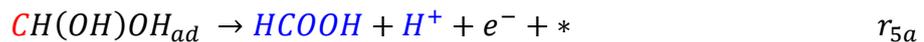
Formação do HCO_{ad} – Via formaldeído



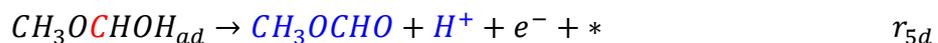
Formação do CO_2 – Via monóxido de carbono



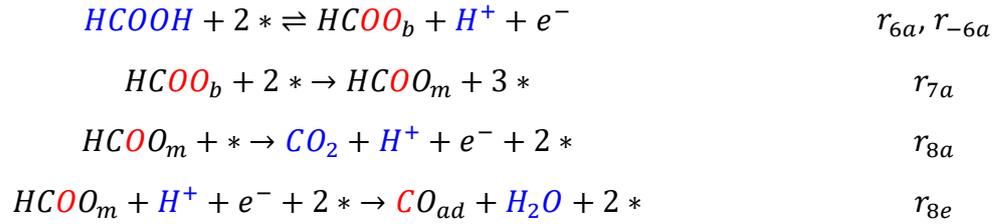
Formação do HCOOH – Via desidrogenação



Formação do HCOOH – Via metil formiato



Formação do CO₂ – Via oxidação do ácido fórmico



2.3

Etapa 2: Formulação do modelo microcinético

Após a proposição do mecanismo de reação, o modelo microcinético para simular a cinética da reação pode ser formulado. Nesta etapa, é importante avaliar a inclusão de fenômenos de transporte de massa, a consideração de sítios ativos diferentes e suas variações ao longo do tempo, bem como as interações entre as espécies adsorvidas. Cada um desses fatores adiciona complexidade na formulação do modelo. Quando o modelo é formulado considerando superfícies com sítios de adsorção equivalentes, em que as espécies adsorvidas estão dispersas aleatoriamente e não existem interações repulsivas ou atrativas, a dinâmica é governada pelo comportamento médio do sistema. Essa abordagem é conhecida como a aproximação de campo médio (*mean field approximation*, MFA),⁹⁸ e o comportamento do sistema é descrito pela variação das coberturas de cada espécie. Nesse caso, uma equação diferencial ordinária pode ser formulada com base no balanço de massa para cada espécie intermediária:

$$\frac{d \theta_x(t)}{dt} = \sum_m [\vartheta_{\pm m} v_{\pm m}] \quad \text{Eq. 5}$$

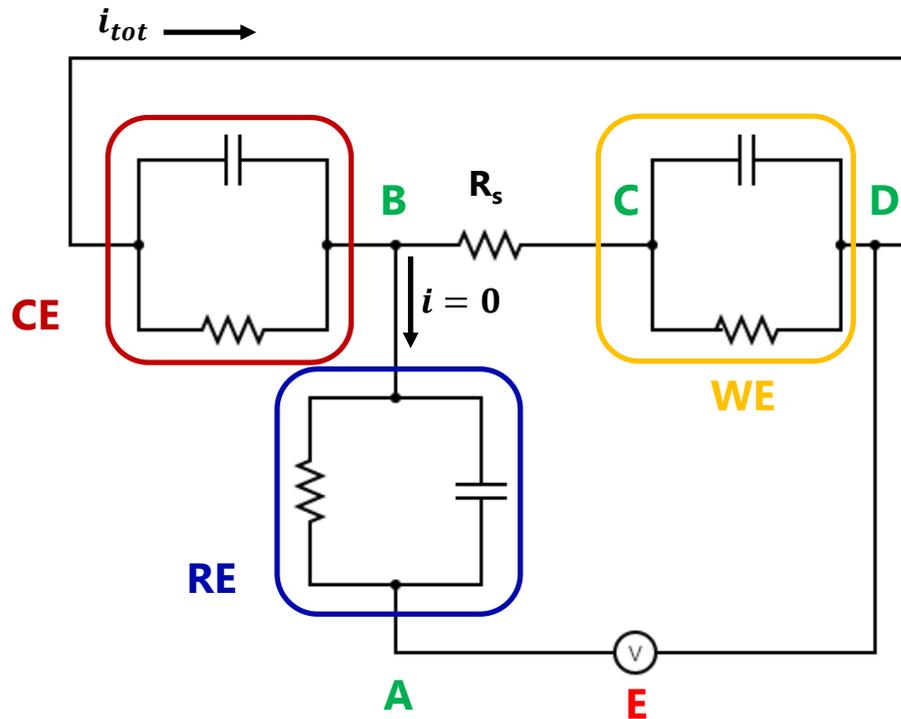
Em que $\theta_x(t)$ representa a cobertura da espécie x na superfície catalítica, $\vartheta_{\pm m}$ representa o coeficiente estequiométrico da espécie x na etapa de reação $\pm m$, sendo positivo quando x aparece nos produtos e negativo quando x aparece nos reagentes, e $v_{\pm m}$ é a velocidade de reação da etapa $\pm m$.

Além das equações de balanço de massa para cada espécie adsorvida, é necessário formular uma equação de balanço de carga para completar o núcleo do modelo. Isso ocorre porque na interface onde acontecem as reações eletroquímicas, existe uma diferença de potencial elétrico que afeta a velocidade de transferência de carga e dá origem a processos capacitivos devido ao rearranjo de cargas elétricas. Portanto, as variáveis elétricas também devem ser consideradas na dinâmica da reação.⁴⁰ A partir da representação de uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos por meio de um circuito elétrico (Figura 6), é possível deduzir que a corrente elétrica total que passa pelo sistema é dada pela Equação 6:

$$i_{tot} = \frac{E - \phi - \phi_{ref}}{R_s} \quad \text{Eq. 6}$$

Em que i_{tot} representa a corrente total fluindo pelo sistema, E representa a diferença de potencial entre o ponto D e o ponto A, correspondendo ao potencial medido, ϕ representa a diferença de potencial entre o ponto C e o ponto D, correspondendo ao potencial do eletrodo de trabalho (*working electrode*, WE), ϕ_{ref} representa a diferença de potencial entre o ponto A e o ponto B, correspondendo ao potencial do eletrodo de referência (*reference electrode*, RE), e R_s representa a resistência da solução. É importante observar que a corrente do sistema flui a través do circuito elétrico composto pelo WE e pelo contra eletrodo (*counter electrode*, CE), e não através do circuito que inclui o RE.

Figura 6: Esquema do circuito elétrico correspondente a uma eletroquímica convencional de 3 eletrodos.



Fonte: autoria própria

Aplicando a primeira lei de conservação de cargas de Kirchhoff no nó C do circuito da Figura 6, obtém-se que $i_{tot} = i_C + i_F$, onde i_C representa a corrente capacitiva e i_F representa a corrente faradaica que flui pelo WE. Enquanto a corrente capacitiva é definida pela Equação 7, a corrente faradaica pode ser definida por meio da lei de Faraday (Equação 8). Desta forma, a equação de balanço de carga (Equação 9) é definida e completa o núcleo do modelo microcinético.

$$i_C = C \frac{d\phi(t)}{dt} \quad \text{Eq. 7}$$

$$i_F = \frac{n_{e,m} F}{\vartheta_{\pm m}} \frac{d n_x(t)}{dt} \quad \text{Eq. 8}$$

$$i_{tot} = C \frac{d\phi(t)}{dt} + \frac{n_{e,m} F}{\vartheta_{\pm m}} \frac{d n_x(t)}{dt} \quad \text{Eq. 9}$$

Nessas equações, C representa a capacitância associada à dupla camada elétrica, $\phi(t)$ representa a diferença de potencial entre o WE e a solução, $n_{e,m}$ é o número de elétrons transferidos na reação elementar $\pm m$, F é a constante de Faraday, $\nu_{\pm m}$ representa o coeficiente estequiométrico da espécie x na etapa de reação, e $n_x(t)$ representa o número de mols da espécie x nas proximidades da superfície catalítica.

No contexto da formulação do modelo microcinético da MEOR, é possível propor uma equação cinética para cada etapa da reação descrita acima (r_{1a} a r_{8e}), na qual as constantes de velocidade das etapas eletroquímicas dependem da diferença de potencial na interface eletrodo – solução, $\phi(t)$, conforme a teoria de Butler-Volmer. Por questões de simplicidade, as concentrações de metanol (C_{CH_3OH}), água (C_{H_2O}), ou íons hidrônio (C_{H^+}) são consideradas constantes e são agrupadas, quando aplicável, em um parâmetro cinético pré-exponencial $\kappa_{\pm m}$, juntamente com a constante de velocidade padrão ($k_{\pm m}^0$) e o potencial padrão ($\phi_{\pm m}^0$) de cada reação elementar (Equações 10 a 29):

$$\kappa_{1a} \equiv k_{1a}^0 \text{Exp} \left[-\frac{0,50 F}{R T} \phi_{1a}^0 \right] C_{CH_3OH} \quad \text{Eq. 10}$$

$$\kappa_{2a} \equiv k_{2a}^0 \text{Exp} \left[-\frac{0,50 F}{R T} \phi_{2a}^0 \right] \quad \text{Eq. 11}$$

$$\kappa_{3a} \equiv k_{3a}^0 \text{Exp} \left[-\frac{0,50 F}{R T} \phi_{3a}^0 \right] \quad \text{Eq. 12}$$

$$\kappa_{2b} \equiv k_{2b}^0 \text{Exp} \left[-\frac{0,50 F}{R T} \phi_{2b}^0 \right] \quad \text{Eq. 13}$$

$$\kappa_{3b} \equiv \frac{k_{3b}^0}{n_{tot}} \text{Exp} \left[-\frac{0,50 F}{R T} \phi_{3b}^0 \right] \quad \text{Eq. 14}$$

$$\kappa_{4c} \equiv k_{4c}^0 \text{Exp} \left[-\frac{0,50 F}{R T} \phi_{4c}^0 \right] \quad \text{Eq. 15}$$

$$\kappa_{5c} \equiv k_{5c}^0 \text{Exp} \left[-\frac{0,37 F}{R T} \phi_{5c}^0 \right] C_{H_2O} \quad \text{Eq. 16}$$

$$\kappa_{-5c} \equiv k_{-5c}^0 \text{Exp} \left[\frac{(1 - 0,60) F}{R T} \phi_{-5c}^0 \right] C_{H^+} \quad \text{Eq. 17}$$

$$\kappa_{6c} \equiv k_{6c}^0 \text{Exp} \left[-\frac{0,506 F}{R T} \phi_{6c}^0 \right] \quad \text{Eq. 18}$$

$$\kappa_{4a} \equiv k_{4a}^0 C_{H_2O} \quad \text{Eq. 19}$$

$$\kappa_{5a} \equiv k_{5a}^0 \text{Exp} \left[-\frac{0,50 F}{R T} \phi_{5a}^0 \right] \quad \text{Eq. 20}$$

$$\kappa_{4d} \equiv k'_{4d} C_{CH_3OH} \quad \text{Eq. 21}$$

$$\kappa_{5d} \equiv k_{5d}^0 \text{Exp} \left[-\frac{0,50 F}{R T} \phi_{5d}^0 \right] \quad \text{Eq. 22}$$

$$\kappa_{6d} \equiv k'_{6d} C_{H_2O} \quad \text{Eq. 23}$$

$$\kappa_{-6d} \equiv k'_{-6d} C_{CH_3OH} \quad \text{Eq. 24}$$

$$\kappa_{6a} \equiv k_{6a}^0 \text{Exp} \left[-\frac{0,50 F}{R T} \phi_{6a}^0 \right] \quad \text{Eq. 25}$$

$$\kappa_{-6a} \equiv k_{-6a}^0 \text{Exp} \left[\frac{(1-0,50) F}{R T} \phi_{-6a}^0 \right] C_{H^+} \quad \text{Eq. 26}$$

$$\kappa_{7a} \equiv k'_{7a} \quad \text{Eq. 27}$$

$$\kappa_{8a} \equiv k_{8a}^0 \text{Exp} \left[-\frac{0,50 F}{R T} \phi_{8a}^0 \right] \quad \text{Eq. 28}$$

$$\kappa_{8e} \equiv k_{8e}^0 \text{Exp} \left[\frac{(1-0,50) F}{R T} \phi_{-8e}^0 \right] C_{H^+} \quad \text{Eq. 29}$$

Em que R e T representam a constante universal dos gases ideais e a temperatura, respectivamente. Assim, as equações cinéticas para cada etapa de reação r_{1a} a r_{8e} são:

$$v_{1a} = \kappa_{1a} \text{Exp} \left[\frac{0,50 F}{R T} \phi(t) \right] \theta_{vac}(t) \quad \text{Eq. 30}$$

$$v_{2a} = \kappa_{2a} \text{Exp} \left[\frac{0,50 F}{R T} \phi(t) \right] \theta_{CH_2OH}(t) \theta_{vac}(t) \quad \text{Eq. 31}$$

$$v_{3a} = \kappa_{3a} \text{Exp} \left[\frac{0,50 F}{R T} \phi(t) \right] \theta_{CHOH}(t) \theta_{vac}(t) \quad \text{Eq. 32}$$

$$v_{2b} = \kappa_{2b} \text{Exp} \left[\frac{0,50 F}{R T} \phi(t) \right] \theta_{CH_2OH}(t) \quad \text{Eq. 33}$$

$$v_{3b} = \kappa_{3b} \text{Exp} \left[\frac{0,50 F}{R T} \phi(t) \right] \frac{n_{HCHO}(t)}{N_{tot}} \theta_{vac}(t) \quad \text{Eq. 34}$$

$$v_{4c} = \kappa_{4c} \text{Exp} \left[\frac{0,50 F}{R T} \phi(t) \right] \theta_{CHO}(t) \theta_{vac}(t)^{0.2} \quad \text{Eq. 35}$$

$$v_{5c} = \kappa_{5c} \text{Exp} \left[\frac{0,37 F}{R T} \phi(t) \right] \theta_{vac}(t) \quad \text{Eq. 36}$$

$$v_{-5c} = \kappa_{-5c} \text{Exp} \left[-\frac{(1 - 0,60) F}{R T} \phi(t) \right] \theta_{OH}(t) \quad \text{Eq. 37}$$

$$v_{6c} = \kappa_{6c} \text{Exp} \left[\frac{0,506 F}{R T} \phi(t) \right] \theta_{CO}(t) \theta_{OH}(t) \quad \text{Eq. 38}$$

$$v_{4a} = \kappa_{4a} \text{Exp} \left[\frac{0,50 F}{R T} \phi(t) \right] \theta_{CHO}(t) \quad \text{Eq. 39}$$

$$v_{5a} = \kappa_{5a} \text{Exp} \left[\frac{0,50 F}{R T} \phi(t) \right] \theta_{CH(OH)OH}(t) \quad \text{Eq. 40}$$

$$v_{4d} = \kappa_{4d} \theta_{CHO}(t) \quad \text{Eq. 41}$$

$$v_{5d} = \kappa_{5d} \text{Exp} \left[\frac{0,50 F}{R T} \phi(t) \right] \theta_{CH_3OCHOH}(t) \quad \text{Eq. 42}$$

$$v_{6d} = \kappa_{6d} \frac{n_{CH_3OCHO}(t)}{N_{tot}} \quad \text{Eq. 43}$$

$$v_{-6d} = \kappa_{-6d} \frac{n_{HCOOH}(t)}{N_{tot}} \quad \text{Eq. 44}$$

$$v_{6a} = \kappa_{6a} \text{Exp} \left[\frac{0,50 F}{R T} \phi(t) \right] \frac{n_{HCOOH}(t)}{N_{tot}} \theta_{vac}(t)^2 \quad \text{Eq. 45}$$

$$v_{-6a} = \kappa_{-6a} \text{Exp} \left[-\frac{(1 - 0,50) F}{R T} \phi(t) \right] \theta_{HCOO_b}(t) \quad \text{Eq. 46}$$

$$v_{7a} = \kappa_{7a} \theta_{HCOO_b}(t) \theta_{vac}(t)^2 \quad \text{Eq. 47}$$

$$v_{8a} = \kappa_{8a} \text{Exp} \left[\frac{0,50 F}{R T} \phi(t) \right] \theta_{HCOO_m}(t) \theta_{vac}(t) \quad \text{Eq. 48}$$

$$v_{8e} = \kappa_{8e} \text{Exp} \left[-\frac{(1 - 0,50) F}{R T} \phi(t) \right] \theta_{HCOO_m}(t) \theta_{vac}(t)^2 \quad \text{Eq. 49}$$

Note que para o caso das espécies adsorvidas no catalisador $\theta_x(t) = \frac{n_x(t)}{N_{tot}}$, onde N_{tot} representa o número de mols de sítios eletrocatalíticos na superfície da platina. Os valores para coeficientes de transferência de carga foram estabelecidos em 0,5, com exceção das etapas r_{5c} , r_{-5c} e r_{6c} , que desempenham um papel crucial na formação e no consumo das espécies OH_{ad} , e, como resultado, têm um forte impacto na resposta oscilatória simulada. Portanto, esses coeficientes de transferência de carga foram otimizados, variando entre 0,3 e 0,7, o que é típico para reações de única etapa. $\theta_{vac}(t)$ representa a fração de sítios catalíticos livres.

$$\begin{aligned} \theta_{vac}(t) = 1 - 2\theta_{CH_2OH}(t) - 2\theta_{CHOH}(t) - \theta_{CHO}(t) - \theta_{OH}(t) - 1.516\theta_{CO}(t) \\ - \theta_{CH(OH)OH}(t) - \theta_{CH_3OCHOH}(t) - 2\theta_{HCOO_b}(t) - \theta_{HCOO_m}(t) \end{aligned} \quad \text{Eq. 50}$$

Na expressão, $\theta_{CO}(t)$ é multiplicado por 1,516 porque, como mencionado anteriormente, o CO pode ser adsorvido em duas formas, CO-linear (CO-L) e CO-bidentado (CO-B), que requerem um e dois átomos de platina na superfície, respectivamente. Foi demonstrado que, para uma cobertura de CO igual a 1, próximo ao equilíbrio existe a relação $\theta_{CO-B} \approx 0.258 \theta_{CO-L}$.⁹⁹ Portanto,

$$\theta_{CO} = \theta_{CO-L} + 2\theta_{CO-B} = \theta_{CO-L} + 2(0.258 \theta_{CO-L}) = 1.516 \theta_{CO-L} \quad \text{Eq. 51}$$

Isso significa que, em média, uma molécula de CO é adsorvida em 1,516 sítios de platina. Por outro lado, $\theta_{CH_2OH}(t)$ é multiplicado por 2 porque, embora a molécula esteja adsorvida em um átomo de Pt, a molécula poderia causar um impedimento estérico no sítio de platina vizinho devido ao seu tamanho, agindo como se estivesse adsorvida em dois sítios vagos. Esse comportamento foi relatado por Cuesta,⁸⁹ que demonstrou que a espécie CH_2OH requer mais de um sítio de Pt para ser convertido em CO_{ad} .

Como mencionado anteriormente, ao formular o modelo com base na MFA, a dinâmica do sistema é descrita pela variação da cobertura das espécies intermediárias na superfície do eletrodo e em solução ao longo do tempo, ou seja, pelo balanço de massa para cada espécie.⁹⁸ Portanto, após propor as possíveis vias para a MEOR e definir as equações cinéticas para cada

etapa, é possível estabelecer o balanço de massa para cada espécie química na superfície do eletrodo (Equações 52-63).

$$\frac{d\theta_{CH_2OH}[t]}{dt} = v_{1a} - v_{2a} - v_{2b} \quad \text{Eq. 52}$$

$$\frac{d\theta_{CHOH}[t]}{dt} = v_{2a} - v_{3a} \quad \text{Eq. 53}$$

$$\frac{d\theta_{CHO}[t]}{dt} = v_{3a} + v_{3b} - v_{4c} - v_{4a} - v_{4d} \quad \text{Eq. 54}$$

$$\frac{d\theta_{OH}[t]}{dt} = v_{5c} - v_{-5c} - v_{6c} \quad \text{Eq. 55}$$

$$\frac{d\theta_{CO}[t]}{dt} = v_{4c} + v_{8e} - v_{6c} \quad \text{Eq. 56}$$

$$\frac{d\theta_{CH(OH)OH}[t]}{dt} = v_{4a} - v_{5a} \quad \text{Eq. 57}$$

$$\frac{d\theta_{CH_3OCHOH}[t]}{dt} = v_{4d} - v_{5d} \quad \text{Eq. 58}$$

$$\frac{d\theta_{HCOO_b}[t]}{dt} = v_{6a} - v_{-6a} - v_{7a} \quad \text{Eq. 59}$$

$$\frac{d\theta_{HCOO_m}[t]}{dt} = v_{7a} - v_{8a} - v_{8e} \quad \text{Eq. 60}$$

$$\frac{1}{n_{tot}} \frac{dn_{HCHO}[t]}{dt} = v_{2b} - v_{3b} \quad \text{Eq. 61}$$

$$\frac{1}{n_{tot}} \frac{dn_{CH_3OCHO}[t]}{dt} = v_{5d} + v_{-6d} - v_{6d} \quad \text{Eq. 62}$$

$$\frac{1}{n_{tot}} \frac{dn_{HCOOH}[t]}{dt} = v_{5a} + v_{6d} + v_{-6a} - v_{-6d} - v_{6a} \quad \text{Eq. 63}$$

Em todos os casos, as velocidades das reações de etapa única foram definidas da seguinte forma:

$$v_{\pm m} \equiv \frac{1}{\vartheta_{\pm m}} \frac{d}{dt} \left(\frac{n_x(t)}{N_{tot}} \right) \quad \text{Eq. 64}$$

Em que os símbolos mantem sua definição, ou seja, $\vartheta_{\pm m}$ representa o coeficiente estequiométrico da espécie x na reação de etapa única, $n_x(t)$ representa o número de mols da espécie x nas proximidades da superfície catalítica, e N_{tot} representa o número de mols de sítios eletrocatalíticos na superfície da platina. Desta forma, $v_{\pm m}$ possui unidades de s^{-1} .

Assim, combinando a equação de balanço de carga (Equação 9) com a definição da velocidade de reação na Equação 64, obtemos a Equação 65. Para uma reação de múltiplas etapas, na qual a corrente faradaica total corresponde à soma das correntes faradaicas de cada etapa, essa equação se transforma na Equação 66. Portanto, para a MEOR, a equação de balanço de carga pode ser escrita como a Equação 67.

$$i_{tot} = C \frac{d\phi(t)}{dt} + F N_{tot} n_{e,\pm m} v_{\pm m} \quad \text{Eq. 65}$$

$$i_{tot} = C \frac{d\phi(t)}{dt} + F N_{tot} \sum_m n_{e,\pm m} v_{\pm m} \quad \text{Eq. 66}$$

$$i_{tot} = A \tilde{C}_d \frac{d\phi(t)}{dt} + F N_{tot} (v_{1a} + v_{2a} + v_{3a} + v_{2b} + v_{3b} + v_{4c} + v_{5c} - v_{-5c} + v_{6c} + v_{5a} + v_{5d} + v_{6a} - v_{-6a} + v_{8a} - v_{8e}) \quad \text{Eq. 67}$$

Em que, \tilde{C}_d é a capacitância associada à dupla camada elétrica por unidade de área e A é a área do eletrodo. É importante observar que não fazemos nenhuma suposição inicial sobre a formação do produto. Portanto, a distribuição de produtos e o número de elétrons transferidos em cada rota da reação não são predeterminados, mas sim resultados do modelo, e são explicitamente considerados no termo de corrente Faradaica na equação de balanço de carga (equação 67). Nos experimentos, é relatada a densidade de corrente, j_{app} , equivalente à corrente elétrica por unidade de seção transversal, ou seja, i_{app}/A . No caso de experimentos galvanostáticos, nos quais uma corrente é aplicada ao sistema, i_{tot} é equivalente à corrente aplicada, i_{app} . Portanto, o modelo microcinético aqui apresentado, Equações 52-53 e 67, possui 13 variáveis dependentes do tempo, correspondendo ao mesmo número de ODEs. Valores típicos, equivalentes às condições experimentais, para os fatores considerados como

constantes são relatados na Tabela 1. Os parâmetros cinéticos de modelo, $\kappa_{\pm m}$, foram determinados fenomenologicamente pelo ajuste dos dados experimentais, conforme descrito na próxima seção.

Tabela 1 - Constantes utilizadas nas simulações numéricas.

F / $C \text{ mol}^{-1}$	R / $J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$	T / K	A / cm^2	\tilde{C}_d / $C V^{-1} \text{cm}^{-2}$	N_{tot}/A / mol cm^{-2}	R_s / Ω
96485,3	8,314	298,15	0,32	$2,4 \times 10^{-5}$	$2,18 \times 10^{-9}$	8,00

Fonte: autoria própria.

2.4 Etapa 3: Simulações numéricas

Com o modelo formulado, é necessário resolver o conjunto de EDOs e encontrar a solução numérica para as EDOs, para o que um software comercial especializado pode ser usado.¹⁰⁰ Para isso, devem ser fornecidas as condições iniciais e de contorno suficientes para que o software possa determinar as soluções correspondentes. Essas condições iniciais e de contorno devem corresponder às condições experimentais para que a simulação resultante seja mais realista. Adicionalmente, os parâmetros cinéticos das reações de etapa única, como ordens de reação, fatores pré-exponenciais ou parâmetros associados, devem ser conhecidos para determinar o comportamento dinâmico da reação.¹⁰¹ Esses parâmetros cinéticos poderiam ser determinados a partir de estudos *ab initio*. No entanto, ainda existem grandes desafios na aplicação de métodos baseados na mecânica quântica para prever a cinética de reações eletrocatalíticas e a sua dinâmica temporal.⁸⁵⁻⁸⁷ Uma forma alternativa de determinar os parâmetros eletrocinéticos é por meio de processos iterativos, em que valores de teste para os parâmetros desconhecidos podem ser atribuídos e posteriormente ajustados por comparação entre as respostas simuladas e experimentais até que os resultados do modelo reproduzam os resultados experimentais.^{27,71}

2.5.1 Experimentos eletroquímicos

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos, tendo uma folha de Pt de grande área como contra eletrodo e um eletrodo reversível de hidrogênio (*reversible hydrogen electrode*, RHE) como eletrodo de referência, preparado no mesmo eletrólito de suporte. Um disco de Pt policristalino, com área geométrica de 0,32 cm², foi utilizado como eletrodo de trabalho. Para as medidas foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 128N e a temperatura do sistema foi controlada com um termostato Cole-Parmer e mantida a 25,0 °C durante todos os experimentos. As soluções utilizadas foram HClO₄ 0,5 mol L⁻¹ e HClO₄ 0,5 mol L⁻¹ + metanol 0,5 mol L⁻¹ que foram preparados usando ácido perclórico (70%, Sigma-Aldrich), metanol (99,97%, JT Baker) e água Milli-Q (18,2 MΩ cm). Antes de cada experimento, a solução foi desaerada com nitrogênio (99,996%, White Martins) por pelo menos 15 minutos e mantida sob esta mesma atmosfera durante todos os experimentos para evitar a presença de oxigênio dissolvido.

Inicialmente, o eletrodo foi submetido a vários ciclos de CV no eletrólito suporte por pelo menos 1 h entre 0,05 e 1,60 V vs. RHE a uma velocidade de varredura de 0,50 V s⁻¹ para normalizar a superfície da platina. Para verificar se o perfil voltamétrico é reprodutível, um voltamograma cíclico foi feito na mesma faixa de potencial a uma velocidade de varredura de 0,10 V s⁻¹. Após esse procedimento o metanol foi adicionado ao eletrólito de suporte e a solução foi deixada por 10 minutos para atingir o equilíbrio térmico a 25,0°C. A voltametria para comparar com as simulações foi adquirida entre 0,05 e 1,10 V vs. RHE a uma velocidade de varredura de 0,01 V s⁻¹. Antes da cronoamperometria (CA) a 0,60 V vs. RHE, o eletrodo foi submetido a um passo de potencial a 0,85 vs. RHE durante 180 s. Para os experimentos galvanostáticos, uma corrente foi aplicada inicialmente para garantir que o potencial do

eletrodo não excedesse os 0,10 V vs. RHE e, em seguida, foi aplicado o salto de corrente para o valor de interesse em cada experimento.

2.5.2 Determinação dos parâmetros eletrocinéticos

A resolução do conjunto de ODEs requer explicitamente os valores das condições iniciais para cada experimento, portanto estas foram iguais a zero no caso do potencial e das coberturas de todos os intermediários nos experimentos galvanostáticos. No caso de experimentos voltamétricos, as condições iniciais também foram fixadas em zero, exceto para cobertura de CO, θ_{CO} , que foi de 0,65, pois esta espécie começa a adsorver-se na superfície a partir de baixos potenciais. No caso da CA, a cobertura para as espécies OH, θ_{OH} , foi 1,0, uma vez que antes do experimento foi aplicado um potencial 0,85 V vs. RHE, já que está bem estabelecido que, nesse potencial, a superfície do eletrodo é totalmente coberta pelas espécies OH_{ad}.

Como a resposta simulada depende dos valores de $k_{\pm m}$, as equações foram inicialmente resolvidas com um conjunto de valores de teste que posteriormente foram ajustados como um problema de otimização, ou seja, determinando os valores dos parâmetros que minimizam a função da soma do erro quadrático médio, ξ (Equação 68) a qual é utilizada para comparar dois conjuntos de dados.

$$\xi = \frac{1}{n} \sum_i^n (y_{exp,i} - y_{sim,i})^2 \quad \text{Eq. 68}$$

Em que $y_{exp,i}$ é o i -ésimo ponto de um conjunto de n dados experimentais e $y_{sim,i}$ é o valor simulado da variável de resposta nas mesmas condições experimentais. Os valores de 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.

Os valores de $k_{\pm m}$ foram encontrados usando um método semiautomatizado, no qual um novo conjunto de parâmetros é obtido por meio de uma combinação de alterações manuais e algoritmos para a minimização global não linear da função ξ . Durante esse processo, a única restrição foi que os parâmetros cinéticos obtidos devem de ser fisicamente significativos, ou seja, valores positivos, já que velocidades de reação negativas não são plausíveis. Este procedimento não é uma tarefa fácil devido à resposta não linear da cinética global com cada parâmetro. Além disso, dependendo do estado do sistema, inicialmente um parâmetro poderia afetar drasticamente a velocidade da reação enquanto nos próximos estados o mesmo parâmetro poderia afetá-la levemente. As etapas foram repetidas várias vezes em um ciclo de formulação, reorganização e reestruturação do mecanismo, considerando caminhos alternativos de acordo com dados publicados anteriormente, até que o mesmo conjunto de parâmetros permitisse capturar com precisão o comportamento oscilatório nas simulações numéricas sob várias condições, garantindo, paralelamente, uma resposta voltamétrica aceitável. Todos os processos de simulação e minimização descritos aqui foram realizados usando o software Wolfram Research, Inc., Mathematica, Versão 12.3.1, Champaign, IL (2021).¹⁰⁰

2.6

Etapa 4: Comparação com experimentos

Em todos os experimentos, a limpeza do sistema e a qualidade da superfície do eletrodo foram verificadas pelo perfil voltamétrico característico dos eletrodos de Pt policristalina no eletrólito de suporte, 0,5 mol L⁻¹ HClO₄ (Figura A1 nos anexos). As características e os processos associados aos picos de oxidação e redução no perfil voltamétrico tem sido bastante estudados e existe uma grande literatura acerca desse tema (para detalhes referir-se as referências 69, 70 e 78. A obtenção de um perfil voltamétrico reprodutível antes de cada experimento garante condições experimentais comparáveis na interface do eletrodo para as diferentes medidas.

A comparação entre os resultados simulados e experimentais em condições de estado estacionário, ou seja, a situação em que a reação global é estabilizada e os intermediários não mudam com o tempo, é um ponto de partida importante, dada a complexidade do mecanismo da MEOR, pois permite a identificação dos principais intermediários. No entanto, esse tipo de resposta não fornece informações sobre as propriedades dependentes do tempo do sistema e, além disso, ao longo de nosso trabalho, observamos como diferentes modelos, associados a diferentes esquemas de reação, podem reproduzir respostas eletroquímicas estacionárias semelhantes. Portanto, para que as evidências cinéticas apoiem uma proposta mecanicista, é conveniente simular o comportamento das variáveis do sistema ao longo do tempo e longe do estado estacionário para considerar a resposta transiente que envolve a maioria das possíveis etapas de reação. Um experimento típico para estudar o comportamento transiente de um sistema eletroquímico é a CA, na qual um passo de potencial é aplicado enquanto a corrente é medida ao longo do tempo. Assim, para simular a corrente total do sistema, a Equação 69 deve ser usada para relacionar sua dependência do potencial fornecido pelo potenciostato, E_{app} .

$$i_{tot} = \frac{E_{app} - \phi - \phi_{ref}}{R_s} \quad \text{Eq. 69}$$

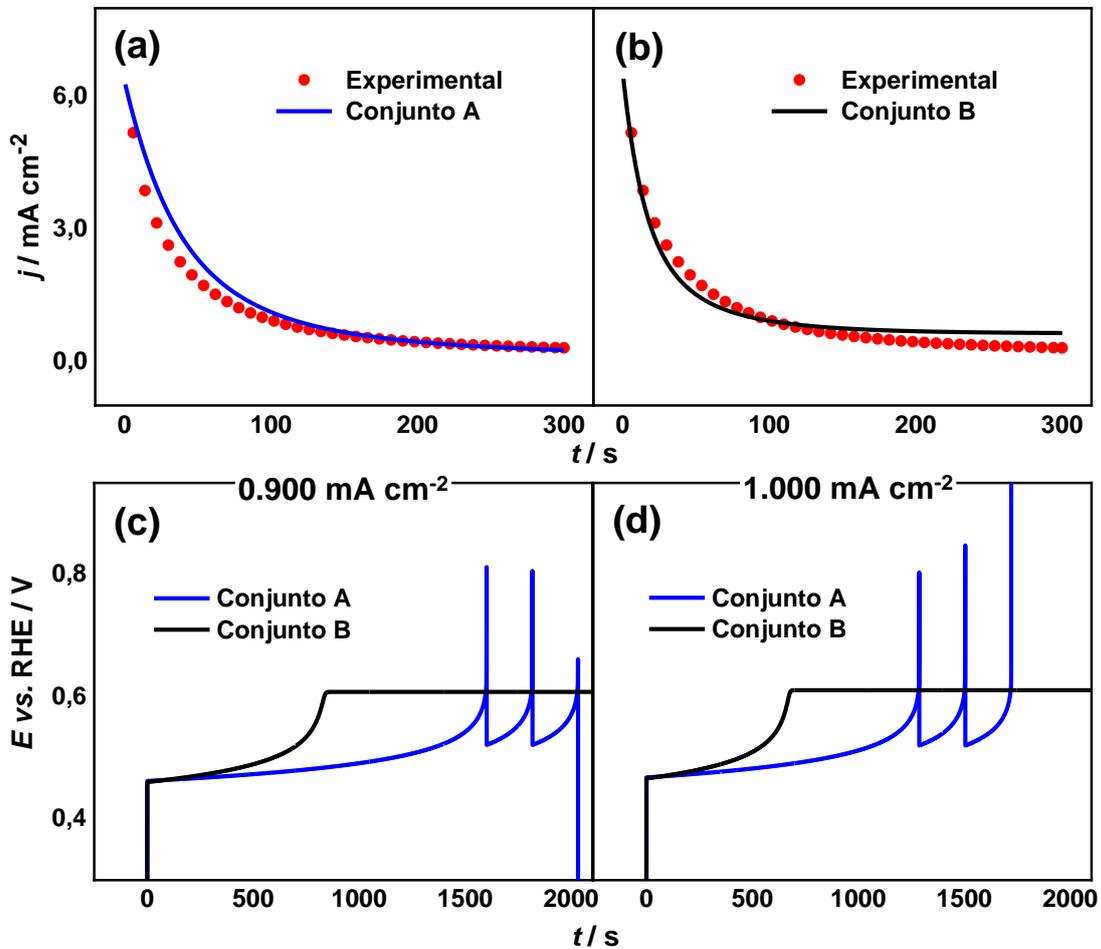
onde ϕ_{ref} , o potencial do eletrodo de referência, é igual a zero pois usamos o RHE no mesmo eletrólito de suporte. A comparação da resposta dinâmica foi avaliada em $E_{app} = 0,60$ V vs. RHE, precedida por um passo de potencial de 0,85 V vs. RHE para controlar as condições iniciais.

Nesse caso, depois de resolver o problema de otimização por meio da comparação entre as respostas simuladas e experimentais, vários testes mostraram que diferentes conjuntos de parâmetros podem produzir respostas transitórias muito semelhantes que podem se ajustar aos resultados experimentais. A Figura 7(a,b) mostra, a título de exemplo, simulações cronoamperométricas com dois conjuntos de parâmetros (ver Tabela 2) que geraram transientes de corrente comparáveis. Os valores da função da soma do erro quadrático médio, ξ , usada para comparar a semelhança entre a resposta experimental e as

respostas simuladas, foram bastante próximos, com um valor de $7,55 \times 10^{-5}$ para o conjunto de parâmetros A e $7,25 \times 10^{-5}$ para o conjunto de parâmetros B. Esses valores próximos indicam que ambos conjuntos de parâmetros produzem respostas simuladas que se aproximam dos dados experimentais durante a CA o que não é conveniente para nossa finalidade. Para determinar se dois valores para o mesmo parâmetro cinético são significativamente diferentes, verificamos se o valor absoluto da diferença entre esses dois valores ($|\kappa_{\pm m}^A - \kappa_{\pm m}^B|$) é maior do que o dobro da incerteza associada ($\Delta\kappa_{\pm m}$), ver a Tabela 2. Para detalhes da determinação da incerteza, ver Seção 3.1.

Adicionalmente, embora esses conjuntos produzam respostas semelhantes em condições de potencial aplicado constante, a diferença nos valores dos parâmetros tem um impacto significativo nos experimentos galvanostáticos (corrente aplicada constante), conforme mostrado na Figura 7(c,d). Especificamente, enquanto o conjunto de parâmetros A gera uma resposta oscilatória nos dois valores de densidade de corrente aplicados ($j_{app} = 0,900 \text{ mA cm}^{-2}$ e $j_{app} = 1,000 \text{ mA cm}^{-2}$), o conjunto de parâmetros B resulta em uma resposta sem oscilações. Vale ressaltar que nem o conjunto A nem o conjunto B replicam com precisão a resposta experimental nesses experimentos galvanostáticos. Como consequência, o valor dos parâmetros previstos pelo ajuste entre a corrente simulada e a experimental tem uma grande incerteza, o que faz com que a CA sozinha não seja uma técnica adequada para nossa finalidade.

Figura 7: Comparação das respostas simuladas usando dois conjuntos diferentes de parâmetros cinéticos. a) e b) experimentos cronoamperométricos simulados usando o conjunto de parâmetros A e B na Tabela 2, respectivamente a $E_{app} = 0,60$ V vs. RHE. b) e c) Dinâmica oscilatória simulada do potencial da célula usando o conjunto A e B de parâmetros na Tabela 2 em $j_{app} = 0,900$ mA cm⁻² e $j_{app} = 1,000$ mA cm⁻², respectivamente. Eletrólito: solução aquosa contendo 0,5 mol L⁻¹ HClO₄ e 0,5 mol L⁻¹ CH₃OH. Os parâmetros $k_{\pm m}$ restantes estão na Tabela 3.



Fonte: adaptado da referência 37.

Tabela 2 - Conjunto A e B de parâmetros usados para as simulações da Figura 7, os valores absolutos da diferença ($|\kappa_m^A - \kappa_m^B|$), os valores de duas vezes a incerteza associada ($2 * \Delta\kappa_{\pm m}$) e os valores de $|\kappa_m^A - \kappa_m^B| - 2 * \Delta\kappa_{\pm m}$.

Parâmetro	Valor conjunto A / s ⁻¹	Valor conjunto B / s ⁻¹	$ \kappa_m^A - \kappa_m^B $	$2 * \Delta\kappa_{\pm m}$	$ \kappa_m^A - \kappa_m^B - 2 * \Delta\kappa_{\pm m}$
κ_{1a}	1.41×10^{-4}	1.46×10^{-4}	5.00×10^{-6}	1.50×10^{-5}	-1.00×10^{-5}
κ_{2a}	1.20	2.05	8.50×10^{-1}	1.63×10^{-2}	8.34×10^{-1}
κ_{3a}	3.36×10^{-1}	3.55×10^{-1}	1.90×10^{-2}	4.02×10^{-1}	-3.83×10^{-1}
κ_{2b}	5.70×10^{-5}	5.86×10^{-5}	2.00×10^{-7}	3.08×10^{-5}	-3.06×10^{-5}
κ_{3b}	1.84×10^{-3}	3.74×10^{-3}	1.90×10^{-3}	6.22×10^{-5}	1.84×10^{-3}
κ_{4c}	1.41×10^{-4}	5.22×10^{-4}	3.81×10^{-4}	8.26×10^{-6}	3.73×10^{-4}
κ_{5c}	1.91×10^{-2}	1.93×10^{-2}	2.00×10^{-4}	1.84×10^{-4}	1.60×10^{-5}
κ_{-5c}	1.26×10^6	1.29×10^6	3.00×10^4	2.74×10^4	2.60×10^3
κ_{6c}	2.28×10^{-7}	8.31×10^{-7}	6.03×10^{-7}	8.38×10^{-9}	5.95×10^{-7}
κ_{4d}	4.98×10^3	8.78×10^3	3.80×10^3	1.04×10^2	3.70×10^3
κ_{5d}	6.11×10^{-4}	7.04×10^{-4}	9.30×10^{-5}	4.38×10^{-4}	-3.45×10^{-4}

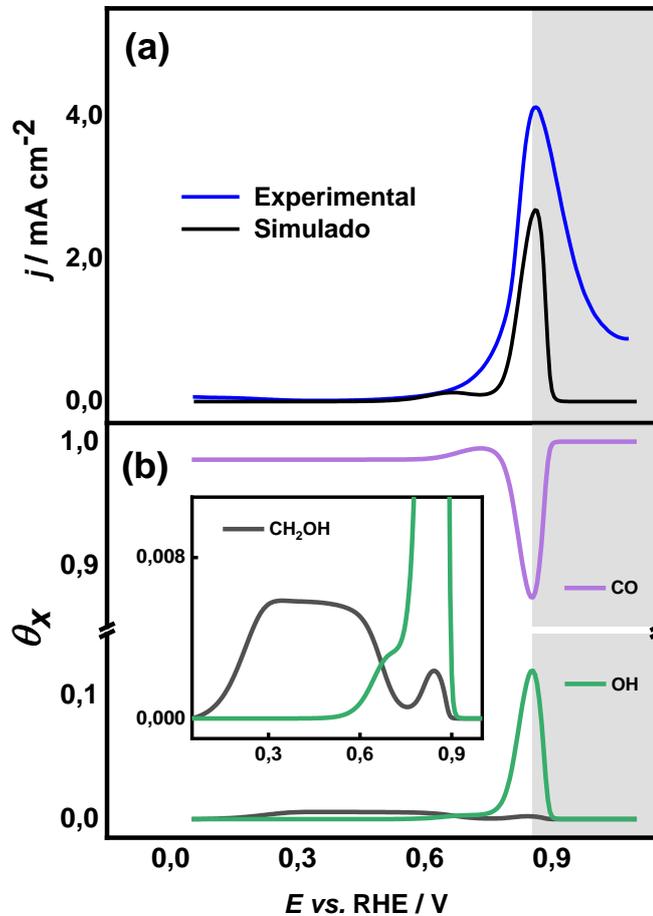
Fonte: autoria própria.

Também foram avaliados experimentos voltamétricos, nos quais uma perturbação linear do potencial é aplicada ao eletrodo de trabalho enquanto se mede a corrente que flui através da célula eletroquímica. As respostas experimental e simulada durante a varredura na direção positiva da CV na Figura 8(a) mostram que a densidade de corrente começa a aumentar em aproximadamente 0,55 V vs. RHE (potencial de início) até atingir seu máximo ao redor de 0,85 V vs. RHE, valores que estão de acordo com os relatados na literatura para a MEOR em condições semelhantes. O potencial de início da oxidação do metanol coincide com o início da formação de espécies de OH_{ad} (Figura 8(b)), que reagem com as espécies de CO_{ad} já presentes na superfície do eletrodo a partir de potenciais abaixo de 0,55 V vs. RHE,⁵³ causando o aumento da corrente. Após 0,85 V vs. RHE, experimentalmente, a densidade de corrente diminui porque a superfície de Pt sofre rearranjos com a conversão de Pt-OH_{ad} em óxidos de Pt que cobrem a superfície e impedem a adsorção e a oxidação subsequente do

metanol.⁵³ Por outro lado, no modelo, estamos considerando apenas a formação da espécie OH_{ad} a partir da água sem transformações em óxidos de Pt em potenciais mais altos; portanto, a espécie OH_{ad} atinge a cobertura máxima em 0,85 V vs. RHE e oxida a espécie CO_{ad} em CO_2 . Após esse potencial no modelo, a superfície começa a ser bloqueada novamente pelas espécies de CO_{ad} em vez de óxidos de Pt (comportamento experimental) e a densidade de corrente diminui. Portanto, as coberturas simuladas após 0,85 V vs. RHE (área sombreada na Figura 8(b)) não representam o comportamento real na superfície do eletrodo. No entanto, isso não afeta nossas análises, pois as comparações entre os resultados experimentais e numéricos são feitas em potenciais inferiores aos da formação de óxido na superfície do eletrodo. Além disso, as coberturas simuladas das espécies CO_{ad} e $\text{CH}_2\text{OH}_{\text{ad}}$ na Figura 8(b) são qualitativamente semelhantes às mudanças com o potencial nas intensidades da banda espectral observadas durante os experimentos potenciodinâmicos.^{20,53,102}

A diferença de largura entre os perfis simulados e experimentais se deve ao fato de que o modelo prevê um aumento exponencial na densidade de corrente quando o potencial aplicado aumenta para valores mais altos (de acordo com a teoria de Butler-Volmer); no entanto, experimentalmente, há uma grande influência do transporte de massa de espécies eletroativas solúveis na densidade de corrente,¹⁰³ que não está incluída no modelo e faz com que o aumento da corrente experimental seja mais lento do que o previsto pelo modelo, fazendo com que os perfis voltamétricos experimentais sejam mais largos do que os simulados. Tentamos incluir efeitos de difusão, que definem a concentração das espécies solúveis nas proximidades do eletrodo, mas a complexidade numérica aumenta muito ao lidar com um sistema de muitas equações diferenciais parciais. Portanto, assumimos a mesma concentração de espécies solúveis a qualquer distância da superfície do eletrodo.

Figura 8: (a) Varredura positiva de potencial experimental e simulada para a eletro-oxidação de metanol em platina; (b) coberturas correspondentes para as espécies CO_{ad} , OH_{ad} e $\text{CH}_2\text{OH}_{\text{ad}}$ obtidas do modelo. Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} . Eletrólito: solução aquosa contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$. Os parâmetros $k_{\pm m}$ estão na Tabela 3.



Fonte: adaptado da referência 37.

Nesta seção, discutimos os resultados e os desafios associados à simulação precisa da resposta cinética geral em experimentos voltamétricos e cronoamperométricos usando nosso modelo proposto. Embora o modelo tenha gerado um perfil voltamétrico aceitável no qual o potencial de início e o potencial de corrente de pico se corresponderam, discrepâncias na largura do pico surgiram devido à não consideração dos efeitos do transporte de massa. Na próxima seção, voltamos nosso foco para os resultados da nossa análise primária, que teve como objetivo fornecer uma descrição precisa do comportamento oscilatório por meio de simulações numéricas em várias condições, incluindo diferentes correntes aplicadas.

Notavelmente, a ausência de fenômenos de transporte de massa não afetou significativamente a resposta oscilatória observada em nossas simulações. Isso ocorre porque as oscilações surgem predominantemente devido a variações auto-organizadas nas coberturas de espécies intermediárias na superfície do eletrodo,^{16,68} enfatizando a predominância na variação da cobertura de espécies de superfície sobre os efeitos de transporte de massa. É importante observar que esses resultados foram obtidos simultaneamente durante o processo de ajuste, no qual nosso objetivo era obter uma representação precisa das oscilações e, ao mesmo tempo, garantir que o conjunto resultante de parâmetros cinéticos produzisse uma resposta voltamétrica aceitável.

Tabela 3 - Valores dos parâmetros $\kappa_{\pm m}$ usados para as simulações microcinéticas.

Parâmetro	Valor / s ⁻¹	Parâmetro	Valor / s ⁻¹
κ_{1a}	1.025×10^{-3}	κ_{5a}	1.850×10^{-3}
κ_{2a}	6.720×10^{-2}	κ_{4d}	8.782×10^3
κ_{3a}	5.228×10^{-1}	κ_{5d}	7.000×10^{-4}
κ_{2b}	1.000×10^{-4}	κ_{6d}	4.100×10^{-5}
κ_{3b}	1.904×10^{-3}	κ_{-6d}	1.767×10^{-8}
κ_{4c}	6.990×10^{-4}	κ_{6a}	1.256×10^{-10}
κ_{5c}	1.680×10^{-2}	κ_{-6a}	2.470
κ_{-5c}	1.030×10^6	κ_{7a}	1.795×10^2
κ_{6c}	4.487×10^{-7}	κ_{8a}	1.000×10^{-3}
κ_{4a}	2.910×10^{-6}	κ_{8e}	1.981×10^5

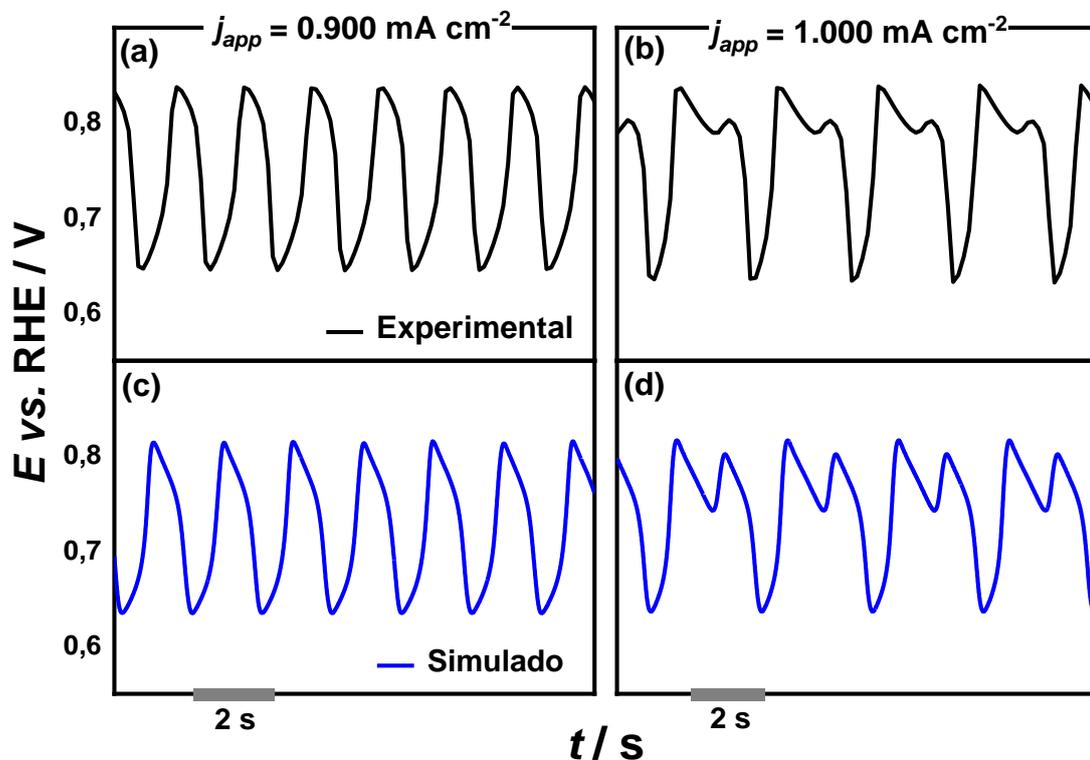
Fonte: autoria própria.

2.6.1 O papel dos fenômenos auto-organizados

Como mencionado anteriormente, sob determinadas condições, fenômenos não lineares podem ser observados durante a MEOR, que podem manifestar-se pela presença de oscilações e inclusive caos na resposta eletroquímica.¹⁰⁻¹⁴ As respostas experimentais e simuladas do potencial da célula em diferentes densidades de corrente aplicadas são

mostradas nas Figuras 9(a,b) e 9(c,d), respectivamente. O modelo proposto foi capaz, com o mesmo conjunto de parâmetros (relatados na Tabela 3), de reproduzir características importantes da dinâmica oscilatória, como a frequência, a forma de onda e a janela de potencial das oscilações. Além disso, nosso modelo pode reproduzir o aumento da complexidade das oscilações quando a corrente é aumentada (Figura 9(c,d) e Figura 11), um comportamento que foi observado experimentalmente e, até onde sabemos, ainda não foi capturado por modelos anteriores.^{67,75-77} Em conjunto, essas observações apoiam fortemente a confiabilidade do modelo proposto e dos parâmetros obtidos.

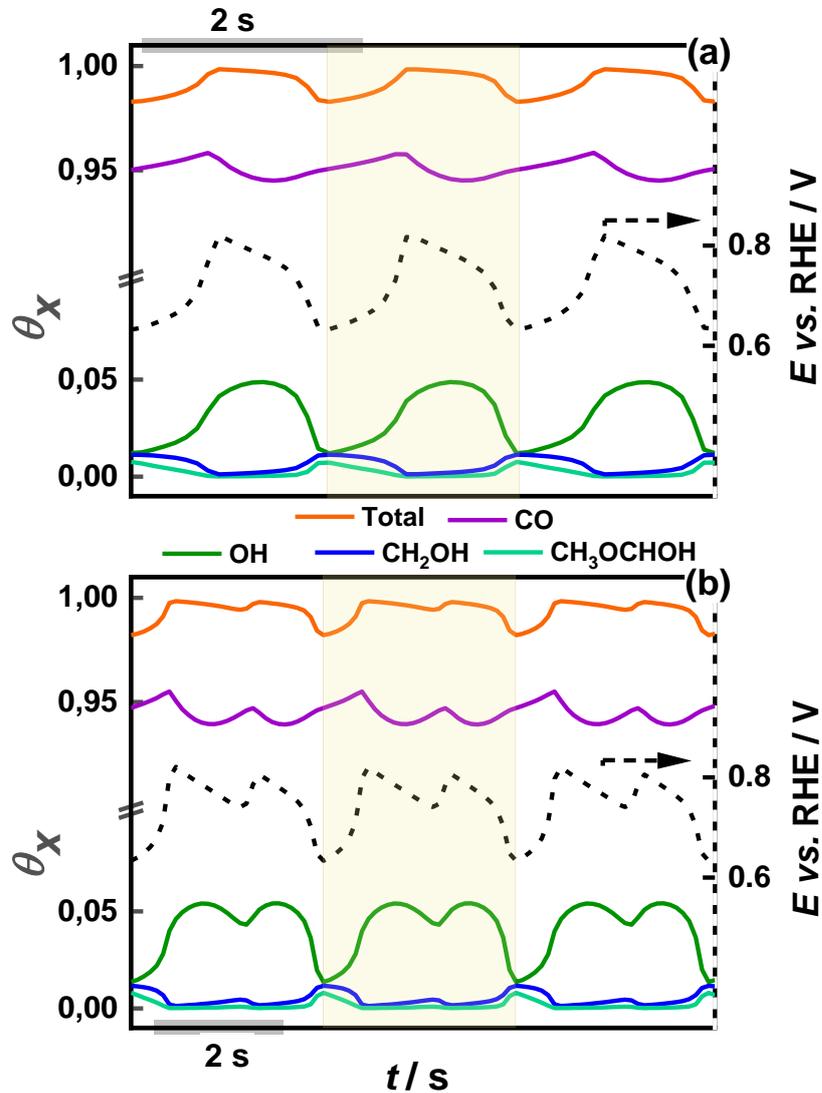
Figura 9: Dinâmica oscilatória do potencial da célula durante a reação de eletro-oxidação de metanol a diferentes densidades de correntes aplicadas. a) perfil de potencial experimental e c) simulado a $j_{app} = 0,900 \text{ mA cm}^{-2}$, e b) perfil de potencial experimental e d) simulado a $j_{app} = 1,000 \text{ mA cm}^{-2}$. Eletrólito: solução aquosa contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ e $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$. Os parâmetros $k_{\pm m}$ estão na Tabela 3.



Fonte: adaptado da referência 37.

As oscilações de período-1 ($j_{app} = 0,900 \text{ mA cm}^{-2}$) na Figura 9(a) estão relacionadas principalmente à cobertura total de espécies na superfície do eletrodo, que depende predominantemente das coberturas das espécies OH_{ad} e CO_{ad} . Nesse caso, os valores mínimo e máximo das oscilações de potencial correspondem ao valor mínimo de θ_{OH} e ao valor máximo de θ_{CO} , respectivamente, conforme mostrado na Figura 10(a). Como as espécies CO_{ad} já estão presentes na superfície do eletrodo a partir de potenciais mais baixos, quando a água é adsorvida para formar espécies θ_{OH} (r_{5c}), a superfície fica ainda mais bloqueada. Assim, o potencial do eletrodo aumenta para manter a corrente aplicada até atingir um valor máximo de 0,83 V vs. RHE. Nesse ponto, a cobertura de CO é máxima, e a reação entre CO_{ad} e OH_{ad} prossegue em altas velocidades, liberando sítios ativos.¹² Com sítios livres disponíveis na superfície, as coberturas de espécies como $\text{CH}_2\text{OH}_{ad}$ e $\text{CH}_3\text{OCHOH}_{ad}$ aumentam; no entanto, esses processos não são significativos para aumentar a cobertura total (veja a Figura 10(a)). Durante esses processos, elétrons são produzidos pelas reações de oxidação e o potencial necessário para manter a corrente aplicada diminui. Com a diminuição do potencial e o consumo das espécies OH_{ad} pela reação, θ_{OH} também diminui rapidamente; portanto, θ_{CO} começa a aumentar novamente. Quando isso acontece, não há mais espécies OH_{ad} suficientes na superfície para oxidar as espécies CO, e o potencial aumenta para acelerar as reações e manter a corrente aplicada.^{7,12} Assim, todo o processo começa novamente.

Figura 10: Coberturas superficiais das espécies CO_{ad} , OH_{ad} , $\text{CH}_2\text{OH}_{\text{ad}}$ e $\text{CH}_3\text{OCHOH}_{\text{ad}}$, e a cobertura total plotada com o potencial para experimentos simulados durante a MEOR em valores constantes de densidade de corrente aplicada. (a) $j_{\text{app}} = 0,900 \text{ mA cm}^{-2}$, e (b) $j_{\text{app}} = 1,000 \text{ mA cm}^{-2}$. Parâmetros restantes como na Tabela 3.



Fonte: adaptado da referência 37.

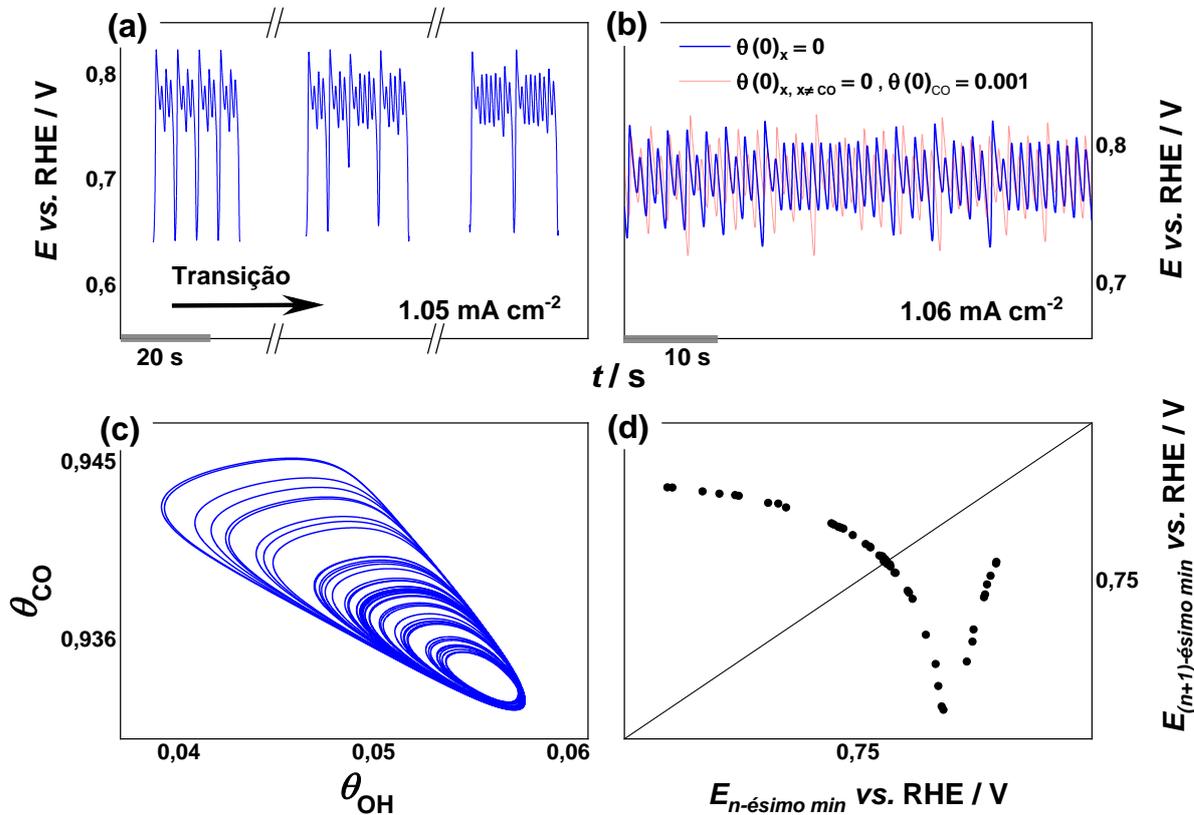
Experimentalmente, a MEOR mostra outros fenômenos não lineares além das oscilações simples discutidas. Como pode ser visto na Figura 9(b), oscilações de período-2 também aparecem à medida que a densidade de corrente aplicada é aumentada.^{7,66,104} O modelo proposto neste trabalho também foi capaz de simular esse comportamento dinâmico (Figura 9(d)) com o mesmo conjunto de parâmetros, $\kappa_{\pm m}$, mostrado na Tabela 3. As coberturas

da Figura 10(b) mostram que os principais processos de retroalimentação envolvidos nas oscilações de período-2 estão relacionados às espécies OH_{ad} e CO_{ad} na superfície do eletrodo como nas oscilações de período-1. Isso ocorre porque essas coberturas mudam com o potencial sincronizadas na mesma forma discutida acima. No entanto, a existência de comportamentos mais complexos, ou seja, o aparecimento de oscilações de período-2, sugere ciclos de retroalimentação adicionais atuando simultaneamente, nos quais as espécies $\text{CH}_2\text{OH}_{\text{ad}}$ também parecem estar envolvidas. Nesse caso, quando as espécies OH_{ad} reagem com CO_{ad} e liberam sítios ativos, a cobertura pelas espécies $\text{CH}_2\text{OH}_{\text{ad}}$ aumenta. Esse processo leva a um aumento no valor de θ_{CO} (com algum atraso), o que aumenta a cobertura total na superfície e causa um leve aumento no potencial do eletrodo antes de cair para a região de baixo potencial, ver Figura 10(b), o que dá origem a oscilações complexas.

2.6.2 Outras previsões do modelo microcinético da MEOR

Os resultados do modelo proposto aqui mostram como o aumento da densidade de corrente aplicada leva a oscilações mais complexas, que foram discutidas em termos de oscilações de período-1 e período-2. Além disso, quando a corrente aplicada é mantida constante, à medida que o tempo aumenta, são observadas transições espontâneas para oscilações mais complexas até um comportamento aperiódico (Figura 11(a,b)), o que também está de acordo com as observações experimentais.^{34,66,105,106} Como fenômenos de transferência de massa não estão sendo considerados, as transições espontâneas Figura 11(a) foram atribuídas a pequenas alterações na composição da superfície ao longo do tempo, de modo que a cobertura dos diferentes adsorbatos não retorna ao seu estado inicial após um ciclo na resposta oscilatória. Essas alterações, que não são perceptíveis em um único ciclo, causam um pequeno acúmulo ou esgotamento de espécies na superfície à medida que a dinâmica do sistema evolui.⁶⁶ Como consequência, as oscilações evoluem espontaneamente para outras formas de onda em que as alterações no potencial médio compensam essas variações na cobertura da superfície.

Figura 11: Outros comportamentos observados de dinâmica complexa no potencial da célula durante a MEOR em diferentes densidades de correntes aplicadas. (a) $j_{app} = 1,05 \text{ mA cm}^{-2}$ (b) $j_{app} = 1,06 \text{ mA cm}^{-2}$ (curva azul $\theta_{CO} = 0,000$, curva vermelha $\theta_{CO} = 0,001$. Todas as outras condições iniciais foram zero, ver seção 2.5.2), (c) projeção bidimensional do atrator caótico e d) mapa de retorno do próximo mínimo para a série temporal em (b).



Fonte: adaptado da referência 37.

A Figura 11(b) mostra a série temporal do potencial da célula em uma densidade de corrente aplicada de $1,06 \text{ mA cm}^{-2}$, na qual é possível observar um comportamento aperiódico. Para que o sistema seja considerado caótico deve apresentar dinâmica determinística e sensibilidade às condições iniciais.¹⁰⁷ Como a dinâmica do sistema é regida pelas Equações 52-53 e 67, que não estão sujeitas a influências aleatórias, a resposta aperiódica é o resultado da arquitetura e da interação das variáveis envolvidas. Nesse caso, uma pequena diferença nas condições iniciais, por exemplo, $\theta_{CO} = 0,001$ em vez de $\theta_{CO} = 0,000$, leva a séries temporais diferentes (curvas vermelha e azul na Figura 11(b), respectivamente), o que ilustra a forte sensibilidade do sistema às condições iniciais. Também

é útil plotar as trajetórias no espaço de fase, o que reflete a existência do chamado atrator estranho, que tem uma estrutura clara para o caos determinístico em vez de pontos sucessivos distribuídos aleatoriamente sem uma estrutura coerente para dados estocásticos.¹⁰⁷ A Figura 11(c) mostra a trajetória gerada pelas coberturas das espécies CO_{ad} e OH_{ad} correspondentes à série temporal na Figura 11(b), que mostra uma curva fechada que permanece em um volume aproximadamente circular do espaço de fase, mas não cruza o mesmo caminho mais de uma vez.

Uma análise adicional pode ser feita com o mapa de retorno do próximo mínimo, também chamado de mapa de Poincaré unidimensional,³⁴ no qual o valor do potencial mínimo em cada ciclo é plotado ao longo do eixo horizontal e o valor do próximo mínimo é plotado ao longo do eixo vertical. O mapa de retorno do próximo mínimo na Figura 11(d) mostra uma curva com alguma tendência, indicando que os padrões aperiódicos na Figura 11(d) correspondem, na verdade, a um caos determinístico, em vez de um comportamento periódico ou aleatório, em que são esperados grupos de pontos ou pontos distribuídos aleatoriamente, respectivamente. Esse é um resultado importante, pois, até onde sabemos, esta é a primeira vez que um modelo reproduz a dinâmica caótica encontrada experimentalmente ao longo da MEOR.

Até agora, enfatizamos a confiabilidade do nosso modelo apresentando os múltiplos comportamentos não lineares observados experimentalmente que o modelo é capaz de reproduzir com o mesmo conjunto de parâmetros eletrocinéticos, incluindo o comportamento caótico que acabamos de mencionar. Esses resultados, juntamente com voltamogramas experimentais e simulados consistentes, reforçam a confiabilidade do nosso modelo da MEOR. Além disso, essa abordagem microcinética contempla sua aplicabilidade na compreensão de processos complexos de superfície para projetar racionalmente eletrocatalisadores e otimizar as condições de reação, uma vez que é possível analisar como os parâmetros experimentais (por exemplo, material eletrocatalítico, eletrólito e temperatura, entre outros) afetam as diferentes vias de reação e, conseqüentemente, a eficiência e a seletividade de uma determinada reação.

2.7

Conclusões parciais

Foi desenvolvida uma descrição microcinética da MEOR em eletrodos de platina policristalina em meio ácido. O modelo detalhado foi validado por meio da comparação com dados experimentais obtidos em diferentes condições, com o modelo sendo otimizado e os dados reproduzidos com o mesmo conjunto de parâmetros cinéticos. Nesse sentido, por meio da análise numérica do modelo, descobrimos que os experimentos voltamétricos, cronoamperométricos e de estado estacionário por si só não são os métodos mais adequados para determinar os parâmetros cinéticos da reação de superfície. No entanto, os experimentos em o regime oscilatório provaram ser adequados, pois as oscilações no potencial do eletrodo refletem as mudanças nas coberturas de superfície de diferente adsorbatos.

De modo geral, foi obtida uma concordância quase quantitativa entre os experimentos e as simulações na maioria dos casos com o conjunto otimizado de parâmetros cinéticos. O modelo obtido também foi capaz de reproduzir, pela primeira vez, o aumento da complexidade da forma de onda de oscilação causadas por mudanças na corrente aplicada, incluindo o comportamento caótico observado em experimentos. Portanto, o modelo microcinético apresentado neste trabalho fornece importantes evidências cinéticas do mecanismo de reação MEOR.

Capítulo 3:

Análise do modelo microcinético

Parte deste capítulo foi baseado numa publicação previa. Reproduzido com permissão de PAREDES-SALAZAR, Enrique A.; CALDERÓN-CÁRDENAS, Alfredo; VARELA, Hamilton. Sensitivity Analysis in the Microkinetic Description of Electrocatalytic Reactions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 126, n. 17, p. 2746–2749, 2022. DOI: 10.1021/acs.jpca.2c00624. Copyright 2023 American Chemical Society.

O objetivo de desenvolver um modelo microcinético para uma reação eletrocatalítica é entender a interação entre a superfície do eletrodo e os intermediários da reação – mecanismo de reação, e como essa interação governa a velocidade global da reação. A partir de um modelo validado é possível obter várias informações valiosas sobre o sistema catalítico. Por exemplo, previsões sobre a dinâmica geral das reações sob diferentes condições podem auxiliar os experimentos que buscam melhorar o desempenho catalítico.⁷¹ Além disso, diversas análises podem ser aplicadas depois da validação do modelo para identificar as etapas mais importantes o que devem ser favorecidas na hora de projetar matérias com composição e estruturas aprimoradas.⁷¹ Entre essas análises encontramos: i) as análises de sensibilidade que permitem determinar a influência das constantes de velocidade de cada etapa de reação sobre a velocidade de reação global,^{22,108} ii) os graus de controle de velocidade que permitem determinar a influência da energia livre de um estado de transição ou de um intermediário estável sobre a velocidade de reação global e determinar a energia de ativação aparente a partir da contribuição da energia de ativação ou das entalpias de reação de cada etapa elementar,^{40,109} e iii) os graus de controle de seletividade que permitem determinar mudanças na seletividade a um produto determinado por mudanças no parâmetro cinético de cada reação elementar.¹¹⁰ Assim, o entendimento sobre o comportamento cinético da reação e a sua correlação com os processos no nível microscópico é fundamental para previsões sobre o desempenho catalítico, que por sua vez auxiliam no *design* racional de catalisadores e na otimização das condições experimentais. Neste capítulo, apresentamos uma metodologia para determinar como a variação em um parâmetro cinético afeta a resposta cinética global de uma reação eletroquímica e a sua aplicação para quantificar a contribuição das etapas de reação individuais da MEOR à resposta em regime oscilatório.

3.1 Análise de sensibilidade

Depois que os parâmetros cinéticos são determinados e o modelo é validado, é possível realizar uma análise de sensibilidade para estimar a incerteza no valor de cada parâmetro e quantificar seu efeito sobre a velocidade de reação geral.¹¹¹ Algumas definições para a sensibilidade de diferentes parâmetros cinéticos podem ser encontradas na literatura.^{101,108} Por exemplo, as sensibilidades dos coeficientes de velocidade $\kappa_{\pm m}$ de cada etapa de reação têm sido definidas como:¹⁰¹

$$s_{\pm m} \equiv \frac{\kappa_{\pm m}}{v} \left[\frac{\partial v}{\partial \kappa_{\pm m}} \right]_{\kappa_{\mp m}, \kappa_{\pm n \neq m}} = \left[\frac{\partial \ln v}{\partial \ln \kappa_{\pm m}} \right]_{\kappa_{\mp m}, \kappa_{\pm n \neq m}} \quad \text{Eq. 70}$$

Assim, as sensibilidades, $s_{\pm m}$, significam a mudança relativa na velocidade global da reação, v , em relação ao aumento relativo no coeficiente de velocidade da etapa $\pm m$. Desta forma, a Equação 70 permite quantificar o quanto cada reação elementar contribui para a velocidade global da reação. Recentemente propusemos uma definição análoga à Equação 70 para reações eletrocatalíticas,⁴⁰ na qual a corrente elétrica é usada como a velocidade de reação. Por outro lado, a sensibilidade em sistemas com resposta cinética oscilatória pode ser alternativamente definida como a mudança relativa em uma característica oscilatória, por exemplo, a frequência oscilatória, ω , devido a mudanças nos parâmetros cinéticos associados às velocidades de reação de cada etapa:

$$s_{\pm m} \equiv \left(\frac{\partial \ln \omega}{\partial f_{\pm m}} \right)_{j, f_{\mp m}, f_{\pm n \neq m}} \quad \text{Eq. 71}$$

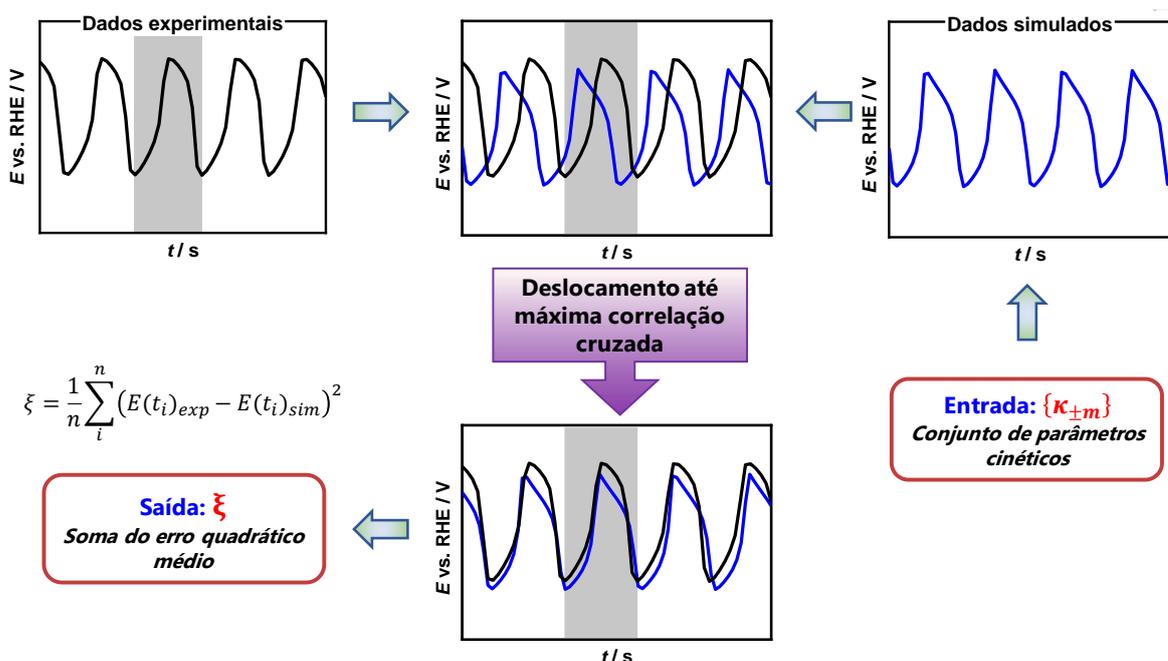
Em que $f_{\pm m}$ é uma função que representa os parâmetros cinéticos associados às velocidades de reação das etapas $\pm m$. Uma abordagem semelhante foi usada em um formalismo para classificar as etapas elementares que contribuem para o aumento e diminuição da frequência oscilatória quando a temperatura da reação é alterada.⁴¹

A análise de sensibilidade também pode ser baseada em uma medida da alteração na resposta oscilatória com a variação de cada parâmetro cinético, $\kappa_{\pm m}$. Para isso, deve ser usada uma função que quantifique a alteração no perfil oscilatório com relação ao obtido com um conjunto paramétrico de referência. Uma escolha razoável é a função da soma do erro quadrático médio, ξ , que compara dados simulados e experimentais, conforme definido na seção 2.5.2,

$$\xi = \frac{1}{n} \sum_i^n (y_{exp,i} - y_{sim,i})^2 \quad \text{Eq. 72}$$

A comparação entre os sinais periódicos dos dois conjuntos de dados, experimental e simulado, deve ser comparada no intervalo de tempo correspondente a um período oscilatório com os dois sinais em fase. No entanto, o período de indução, ou seja, o tempo necessário para se aproximar do atrator e emergir oscilações sustentáveis, é afetado pelas condições iniciais da dinâmica da reação. Portanto, se condições iniciais levemente diferentes das experimentais forem consideradas nas simulações numéricas, espera-se uma mudança entre esses sinais periódicos. Assim, antes de calcular o valor da função ξ , o período de indução deve ser descartado²⁶ e o perfil oscilatório simulado deve ser deslocado por no máximo um período oscilatório no tempo, para sobrepô-lo ao experimental no intervalo de tempo a ser comparado. Para essa finalidade, pode-se usar uma previa maximização da correlação cruzada entre esses dados como mostrado na Figura 12.

Figura 12: Esquema do processo de maximização da correlação cruzada entre os dados experimentais e simulados antes do cálculo da soma do erro quadrático médio, ξ .



Fonte: adaptado da referência 63.

Usando a função ξ , podemos definir uma função de sensibilidade para cada parâmetro $k_{\pm m}$ como a Equação 73. No entanto, algumas dificuldades foram encontradas ao calcular as sensibilidades a partir dessa definição. Principalmente o fato de a determinação numérica da derivada por pequenas variações em alguns parâmetros $\kappa_{\pm m}$ tem associado um grande erro, o que dificulta sua determinação com precisão. Além disso, a determinação dos parâmetros eletrocinéticos é baseada na minimização da função ξ , portanto, a derivada de ξ em relação a $\kappa_{\pm m}$, e conseqüentemente a sensibilidade, deve corresponder a um valor numérico muito próximo de zero. Esta situação pode ser evitada se a derivada em questão for substituída por variações não infinitesimais, ou seja, definindo a sensibilidade de acordo com a Equação 74.

$$s_{\pm m} \equiv \frac{\kappa_{\pm m}}{\xi} \left[\frac{\partial \xi}{\partial \kappa_{\pm m}} \right]_{\kappa_{\mp m}, \kappa_{\pm n \neq m}} \quad \text{Eq. 73}$$

$$s_{\pm m} \equiv \frac{\kappa_{\pm m}}{\xi} \frac{\Delta \xi}{\Delta \kappa_{\pm m}} \quad \text{Eq. 74}$$

Assim, o valor de $\Delta\xi$ (variações na função ξ) é determinado por mudanças pequenas no valor estabelecido de $\kappa_{\pm m}$, tanto para valores maiores quanto para valores menores. Em seguida, a função deve ser interpolada para calcular o menor valor de $\Delta\kappa_{\pm m}$ que corresponde a uma variação de 10% em relação ao valor inicial de ξ , ou seja, quando $\Delta\xi = 0,1 \xi$. É importante mencionar que a diferença de 10% pode ser especificada com um valor diferente dependendo do nível de tolerância especificado pelo experimentador. Desta forma, a Equação 74 pode ser simplificada por:

$$s_{\pm m} = \frac{0,10 \kappa_{\pm m}}{\Delta\kappa_{\pm m}} \quad \text{Eq. 75}$$

O valor de $\Delta\kappa_{\pm m}$ pode ser interpretado como uma medida da incerteza na determinação do respectivo parâmetro cinético. Assim, quanto maior a variação necessária em $\kappa_{\pm m}$ para alcançar uma mudança de 10% na função ξ , maior a incerteza de $\kappa_{\pm m}$ e menor sua sensibilidade. Isso é consistente com prévios estudos, que sugerem que uma alta sensibilidade implica um maior grau de confiança no parâmetro cinético.¹¹¹ Depois de calcular os valores de sensibilidade, é possível hierarquizar as etapas de reação de acordo com o quanto a resposta cinética é afetada pelas alterações nos parâmetros cinéticos. Assim, a análise de sensibilidade permitiria determinar e classificar as etapas de reação de acordo com sua contribuição para o perfil oscilatório. Nesse sentido, as etapas com pouco efeito sobre a resposta oscilatória podem ser descartadas do mecanismo, o que possibilita a eliminação de algumas espécies intermediárias e a redução do número de variáveis no modelo microcinético. A seguir apresentamos a aplicação da análise de sensibilidade proposta no modelo microcinética da MEOR.

3.2 Metodologia

Para determinar o quanto o perfil oscilatório simulado muda com variações em $\kappa_{\pm m}$, inicialmente, o valor da função ξ foi calculado por comparação entre os conjuntos experimentais e simulados. Em seguida, os parâmetros $\kappa_{\pm m}$ foram ligeiramente modificados,

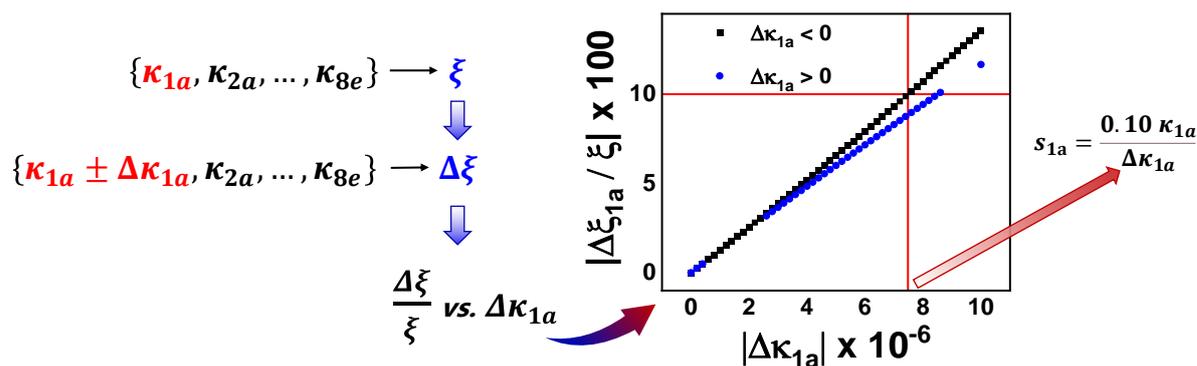
um de cada vez, e a alteração gerada na função ξ , $\Delta\xi_{\pm m}$, causada pelas variações em $\Delta\kappa_{\pm m}$ foi calculada. Em todos os casos, antes de determinar o valor de ξ , o perfil oscilatório simulado foi deslocado no tempo para se sobrepor ao perfil experimental, como discutido previamente. Para essa finalidade, foi usada uma maximização anterior da correlação cruzada entre esses dados. Assim, o valor mínimo de $\Delta\kappa_{\pm m}$ que causa uma diferença de 10% na função ξ foi definido como a incerteza do parâmetro cinético e sua sensibilidade calculada de acordo com a Equação 75.

3.3

Análise de sensibilidade no modelo microcinético da MEOR

A Figura 13 mostra esquematicamente a aplicação da metodologia para calcular a sensibilidade da etapa r_{1a} da MEOR, que está associada ao parâmetro cinético κ_{1a} . Nesse caso, o valor da função ξ foi calculado pela comparação entre os conjuntos de dados experimentais e simulados conforme mostrado na Figura 12. Em seguida, o valor do parâmetro cinético κ_{1a} foi alterado em diferentes valores de $\Delta\kappa_{1a}$ e as alterações no perfil oscilatório foram calculadas por meio das variações na função ξ em relação à função inicialmente calculada. Isso permitiu plotar o gráfico da função $\frac{\Delta\xi}{\xi}$ vs. $\Delta\kappa_{1a}$, a partir do qual é possível determinar o valor de $\Delta\kappa_{1a}$ que causa uma variação de 10% na função ξ . Por fim, esse valor foi usado na Equação 75 para determinar a sensibilidade da primeira etapa da reação. Essa análise foi repetida para todos os $\kappa_{\pm m}$, permitindo determinar a incerteza e a sensibilidade associada a cada parâmetro, esses valores são apresentados na Tabela 4.

Figura 13: Esquema do processo para calcular a sensibilidade da etapa de reação r_{1a} no mecanismo da MEOR.



Fonte: adaptado da referência 63.

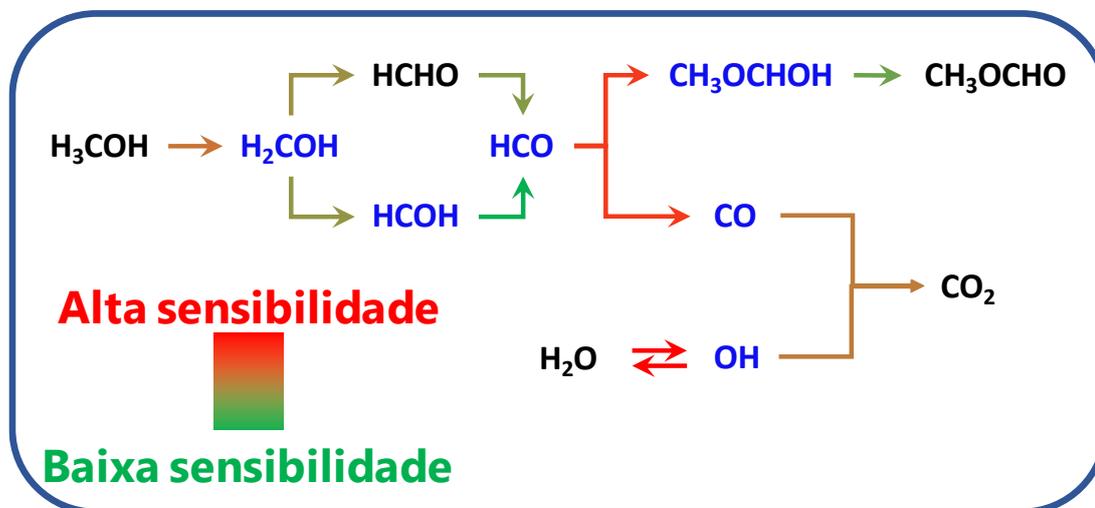
Cada parâmetro eletrocinético definido neste trabalho está diretamente relacionado à velocidade de reação de cada etapa individual correspondente. Deste modo, os valores de sensibilidade podem ser usados para comparar a contribuição de cada etapa da reação para o perfil oscilatório obtido durante o experimento galvanostático. A alta incerteza e as baixas sensibilidades em alguns parâmetros indicam que algumas etapas de reação não contribuem significativamente para a resposta eletroquímica oscilatória. Especificamente, os valores das etapas de reação envolvidas na produção e na oxidação do ácido fórmico (r_{4a} , r_{5a} , r_{6d} , r_{-6d} , r_{6a} , r_{-6a} , r_{7a} , r_{8a} , e r_{8e}) revelam que elas estão minimamente envolvidas nos ciclos de retroalimentação que dão origem às oscilações. Isso é mostrado na Figura 14, onde a cor das setas significa valores de sensibilidade altos ou baixos de acordo com a escala de cores. Esse comportamento pode ser devido ao fato de que, ao comparar os valores dos coeficientes eletrocinéticos correspondentes às reações paralelas que levam à produção de ácido fórmico, CO_{ad} e metil formiato (r_{4a} , r_{4c} , e r_{4d} , respectivamente), o valor de r_{4d} é o mais baixo e a taxa dessa etapa pode ser insignificante, o que significa que toda essa via de oxidação pode ser descartada como contribuição para o perfil oscilatório nessas condições. No entanto, isso não significa que o modelo proposto inicialmente esteja errado e que essa via de oxidação não deva ser considerada no mecanismo da MEOR, pois ela é importante em outras condições experimentais, como diferentes valores de pH e temperaturas. De qualquer forma, as velocidades das etapas individuais da reação devem ser o resultado do modelo, não as suposições iniciais.

Tabela 4 - Valores de incerteza e sensibilidade estimadas para os parâmetros usados nas simulações numéricas.

Parâmetro	Oscilações de período-1		Oscilações de período-2	
	Incerteza	Sensibilidade	Incerteza	Sensibilidade
κ_{1a}	7.48×10^{-6}	1.4×10^1	2.72×10^{-6}	3.8×10^1
κ_{2a}	8.13×10^{-3}	8.3×10^{-1}	2.78×10^{-3}	2.4
κ_{3a}	2.01×10^{-1}	2.6×10^{-1}	8.11×10^{-2}	6.4×10^{-1}
κ_{2b}	1.54×10^{-5}	6.5×10^{-1}	5.32×10^{-6}	1.9
κ_{3b}	3.11×10^{-5}	6.1	2.29×10^4	1.2×10^1
κ_{4c}	4.13×10^{-6}	1.7×10^1	1.58×10^{-6}	4.4×10^1
κ_{5c}	9.19×10^{-5}	1.8×10^1	3.47×10^{-5}	4.8×10^1
κ_{-5c}	1.37×10^4	7.5	4.80×10^3	2.1×10^1
κ_{6c}	4.19×10^{-9}	1.1×10^1	1.84×10^{-9}	2.4×10^1
κ_{4a}	2.91×10^{-6}	1.0×10^{-1}	2.91×10^{-6}	1.0×10^{-1}
κ_{5a}	1.85×10^{-3}	1.0×10^{-1}	1.85×10^{-3}	1.0×10^{-1}
κ_{4d}	5.22×10^1	1.7×10^1	2.01×10^1	4.4×10^1
κ_{5d}	2.19×10^{-4}	3.2×10^{-1}	8.91×10^{-5}	7.9×10^{-1}
κ_{6d}	4.10×10^{-5}	1.0×10^{-1}	4.10×10^{-5}	1.0×10^{-1}
κ_{-6d}	1.77×10^{-8}	1.0×10^{-1}	1.77×10^{-8}	1.0×10^{-1}
κ_{6a}	1.26×10^{-10}	1.0×10^{-1}	1.26×10^{-10}	1.0×10^{-1}
κ_{-6a}	2.47	1.0×10^{-1}	2.47	1.0×10^{-1}
κ_{7a}	1.79×10^2	1.0×10^{-1}	1.79×10^2	1.0×10^{-1}
κ_{8a}	1.00×10^{-3}	1.0×10^{-1}	1.00×10^{-3}	1.0×10^{-1}
κ_{8e}	1.98×10^5	1.0×10^{-1}	1.98×10^5	1.0×10^{-1}

Fonte: autoria própria.

Figura 14: Esquema de reação reduzido após a análise de sensibilidade para a MEOR. As cores diferentes nas setas indicam a contribuição para o perfil oscilatório de acordo com a escala de cores. As espécies em solução e adsorvidas são apresentadas em preto e azul, respectivamente.



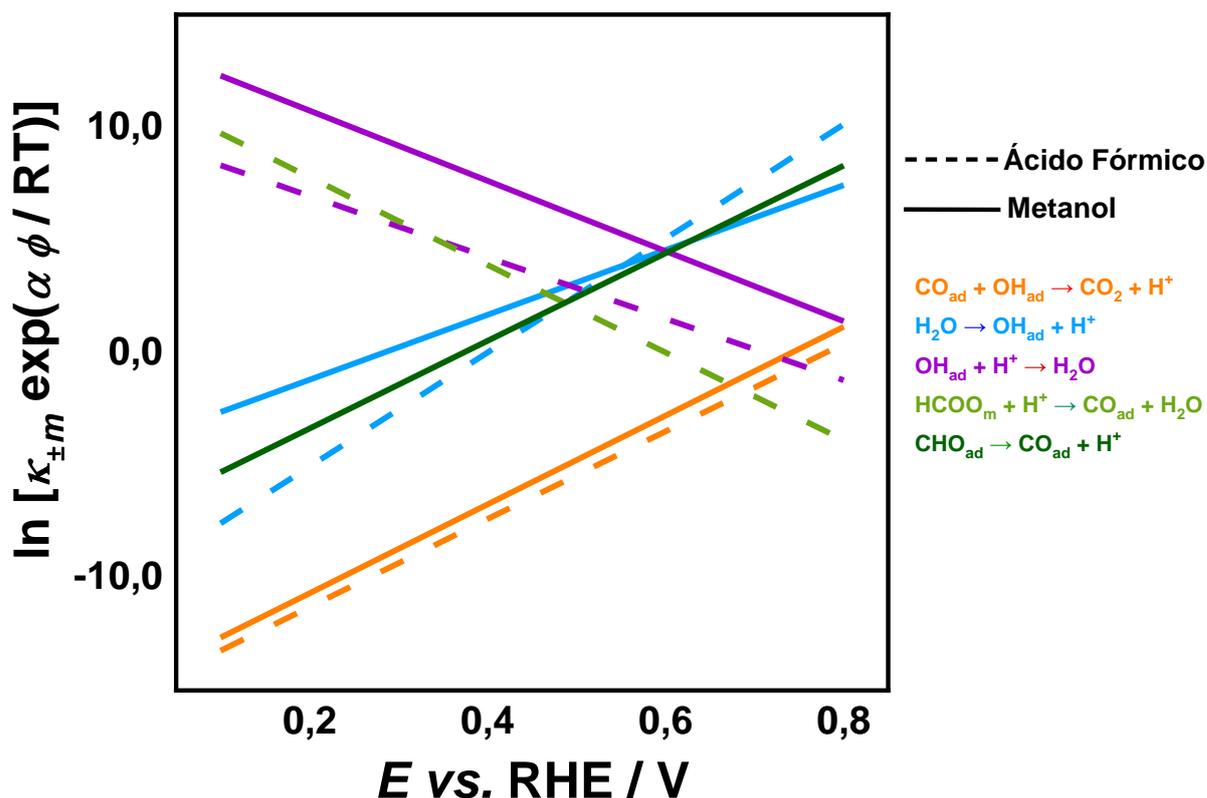
Fonte: adaptado da referência 63.

Por outro lado, as etapas que mais contribuem são κ_{5c} , κ_{4c} , κ_{4d} , e κ_{1a} , ou seja, a formação da espécie OH_{ad} a partir da água, a formação da espécie CO_{ad} a partir do CHO_{ad} , a formação da espécie $\text{CH}_3\text{OCHOH}_{ad}$ a partir do CHO_{ad} e a primeira etapa da desidrogenação do metanol para produzir $\text{CH}_2\text{OH}_{ad}$, respectivamente, de modo que pequenas variações em seus valores produzem mudanças rápidas no perfil oscilatório. Isso é consistente com os resultados discutidos anteriormente, pois as etapas de reação r_{5c} e r_{4c} produzem espécies OH_{ad} e CO_{ad} , respectivamente, que têm os valores de cobertura mais altos e são as espécies envolvidas principalmente nos ciclos de retroalimentação. κ_{4d} afeta a velocidade na qual o HCO_{ad} produz $\text{CH}_3\text{OCHOH}_{ad}$ (r_{4d}), que é a única reação paralela à formação de CO_{ad} a partir de espécies HCO_{ad} (r_{4c}) após o descarte de etapas com valores de sensibilidade baixos. Assim, pequenas alterações em κ_{4d} afetam a proporção de HCO_{ad} disponível para produzir CO_{ad} e, portanto, afetam a interação entre as variáveis que geram as oscilações. No caso de κ_{1a} , esse parâmetro eletrocínético afeta a velocidade de formação de espécies $\text{CH}_2\text{OH}_{ad}$, que, por sua vez, tem um efeito sobre θ_{CO} em valores mais altos de densidade de corrente, conforme discutido acima (ver Figura 10), afetando também o ciclo de retroalimentação principal. Isso mostra que, em

densidades de corrente mais altas, a via de oxidação por meio do CO_{ad} é favorecida, pois, quando a via por meio do ácido fórmico é desprezada, a oxidação do CO_{ad} a CO_2 gera dois elétrons (etapas r_{4c} e r_{6c}), enquanto a formação de metil formiato gera apenas um elétron (etapa r_{5d}) por molécula de HCO_{ad} . Dessa forma, é possível deduzir que as espécies que mais afetam o perfil oscilatório e causam as oscilações de modo misto são aquelas que, de alguma forma, afetam a relação entre a formação e o consumo das espécies de CO_{ad} e, portanto, afetam o ciclo de retroalimentação global.

Após descartar as etapas com baixa sensibilidade, ou seja, aquelas que não contribuem significativamente para a resposta oscilatória (Figura 14), os valores dos parâmetros eletrocinéticos indicam que as principais limitações da MEOR são as etapas que envolvem a formação das espécies solúveis HCHO , CH_3OCHOH e CO_2 . Uma comparação entre o mecanismo de reação resultante da MEOR e o mecanismo de reação de um de seus subprodutos, nesse caso, o ácido fórmico, mostra que ambas reações têm em comum as etapas que envolvem as principais espécies que originam os ciclos de retroalimentação, ou seja, a etapa de formação de CO_{ad} (proveniente de HCO_{ad} para a MEOR e de HCOO_m para a FAEOR) e seu consumo por espécies OH_{ad} provenientes da água, geralmente chamadas de vias de oxidação indireta.²⁷ Dessa forma, para fins comparativos, os valores dos parâmetros eletrocinéticos para as etapas de reação do mecanismo da FAEOR foram calculados, nas mesmas unidades que os $\kappa_{\pm m}$ para a MEOR (s^{-1}), com base nos dados de um modelo anterior (Tabela A1).²⁷ Os valores de $\kappa_{\pm m}$, incluindo o termo dependente de potencial ($\kappa_{\pm m}(\phi)$) correspondente à formação de CO_{ad} e às etapas de reação comuns em ambas reações, são mostrados na Figura 15.

Figura 15: Parâmetros eletrocinéticos, incluindo o termo dependente do potencial correspondente à formação de CO_{ad} e às etapas de reação comuns na FAEOR (linhas tracejadas) e na MEOR (linhas retas) em função do potencial do eletrodo.



Fonte: adaptado da referência 37.

A partir do conjunto de valores de $\kappa_{\pm m}$ para ambas as reações (ver a Tabela 3 na Seção 2.5 e a Tabela A1 nos anexos), podemos deduzir que a produção de CO_2 a partir de CO_{ad} e OH_{ad} ($\text{CO}_{\text{ad}} + \text{OH}_{\text{ad}} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^+ + e^- + 2 *$) é a etapa mais lenta em ambas as reações, com valores de $\kappa_{\pm m}$ semelhantes ($4.487 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ para a MEOR e $2.554 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ para a FAEOR). Da mesma forma, quando o termo dependente do potencial é incluído, essas etapas permanecem as mais lentas em quase toda a janela de potencial (Figura 15). Isso está de acordo com os relatos da literatura que sugerem o envenenamento da superfície de platina como um dos principais problemas na eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas, uma vez que a superfície é bloqueada pelas espécies de CO_{ad} que são difíceis de oxidar.⁵¹ Vale a pena mencionar que o eletrólito usado em ambas as reações foi diferente, ácido sulfúrico na

FAEOR²⁷ e ácido perclórico na MEOR; no entanto, embora o efeito dos ânions não seja explicitamente considerado no ajuste dos valores de $\kappa_{\pm m}$, a reação entre as espécies de CO_{ad} e OH_{ad} para produzir CO_2 é menos dependente dos ânions adsorvidos na MEOR em regime oscilatório,⁷ o que pode explicar a semelhança dos gráficos de $\kappa_{\pm m}(\phi)$ para essas etapas em ambas as reações.

Os valores de $\kappa_{\pm m}(\phi)$ correspondentes à formação das espécies OH_{ad} a partir da água ($\text{H}_2\text{O} + * \rightarrow \text{OH}_{\text{ad}} + \text{H}^+ + e^-$) mostram que essa etapa da reação é mais lenta na FAEOR do que na MEOR em potenciais entre 0,10 e 0,60 V vs. RHE, enquanto em um potencial mais alto ($> 0,60$ V vs. RHE), os valores são semelhantes. Para a reação reversa ($\text{OH}_{\text{ad}} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + *$), os valores de $\kappa_{\pm m}(\phi)$ são mais altos para a FAEOR do que para a MEOR em toda a janela de potencial. Nesse caso, os diferentes eletrólitos levam a diferentes arranjos da dupla camada e geram comportamentos diferentes para a mesma reação na superfície da platina.¹¹² Portanto, a formação e a dessorção das espécies OH_{ad} na superfície do eletrodo podem ser prejudicadas pela forte adsorção dos ânions sulfato (SO_4^{2-}), enquanto são menos afetadas pela presença de ânions perclorato (ClO_4^-), tornando os valores de $\kappa_{\pm m}(\phi)$ menores na FAEOR do que na MEOR. O efeito do eletrólito na FAEOR foi observado em estudos anteriores que sugerem que espécies químicas, como ânions especificamente adsorvidos, podem afetar a formação de espécies OH_{ad} e a adsorção de ácido fórmico, dando origem a oscilações de modo misto.^{113,114} Por fim, a Figura 15 mostra uma tendência oposta nos valores de $\kappa_{\pm m}(\phi)$ para a formação de CO_{ad} na FAEOR e na MEOR. Isso se deve ao fato de que essa etapa da reação corresponde a um processo de eletro-redução na primeira, enquanto que na segunda corresponde a um processo de eletro-oxidação. Portanto, a formação de CO_{ad} a partir de HCOO_m é favorecida em potenciais mais baixos, enquanto sua formação a partir de CHO_{ad} na MEOR é favorecida em potenciais mais altos.

Uma vez que os parâmetros eletrocinéticos para a FAEOR foram obtidos de forma independente em outro estudo,²⁷ a correspondência entre os valores em ambos sistemas é uma forte evidência da confiabilidade da abordagem microcinética para relacionar informações em escala mesoscópica, como experimentos de laboratório, com informações

em escala microscópica, como o mecanismo de reação e determinar valores confiáveis para os coeficientes de velocidade, que podem ser usados para modelar outros sistemas eletrocatalíticos com vias de reação comuns. Adicionalmente, a análise apresentada pode ser aplicada a qualquer sistema, incluindo reações eletroquímicas que são relevantes para a conversão de energia e reações oscilatórias na catálise heterogênea na interface sólido/gás.

3.4 Conclusões parciais

A análise de sensibilidade proposta permite determinar a influência dos parâmetros cinéticos, associados a etapas de reação individuais, sobre a resposta cinética global de uma reação química. A análise resultante permite que as etapas individuais da reação sejam classificadas de acordo com seu efeito sobre a dinâmica global e, assim, restringir o mecanismo de reação às principais etapas de reação envolvidas. Embora a metodologia baseia-se no uso de oscilações auto-organizadas obtidas experimentalmente que estão presentes em muitos sistemas catalíticos, essa análise não se limita a reações eletroquímicas oscilatórias, podendo ser aplicada a qualquer sistema dinâmico por meio da abordagem microcinética.

A aplicação da análise de sensibilidade ao modelo microcinético para a MEOR apresentado no Capítulo 2 permitiu a identificação das principais espécies na dinâmica oscilatória e mostrou que, nessas condições, a via de reação através do ácido fórmico não contribui significativamente para o perfil oscilatório e pode ser desprezada no modelo. Por fim, algumas das constantes de velocidade obtidas foram discutidas em conexão com outras comparáveis para a eletro-oxidação do ácido fórmico na platina em um meio ácido,²⁷ e a correspondência entre os valores e sua dependência do potencial do eletrodo mostra a aplicabilidade dessa abordagem para compreender outros processos eletrocatalíticos. Portanto, essa abordagem demonstrou ser relevante para a investigação do mecanismo de reação e as principais vias que influenciam a dinâmica da reação.

Capítulo 4:

A MEOR sobre superfícies monocristalinas de Pt(100)

Este capítulo foi baseado numa publicação previa. Reproduzido de PAREDES-SALAZAR, Enrique A.; HERRERO, Enrique; VARELA, Hamilton. Mass transfer phenomena induced by surface gas flow rate in the hanging meniscus configuration: A case study of the methanol electro-oxidation reaction on Pt(100). **Electrochimica Acta**, v. 464, p. 142917, 2023. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.142917. Copyright 2023 com permissão Elsevier.

4.1

Introdução

Como mencionado na seção 1.3, experimentos em regimes convencional e oscilatório em superfícies monocristalinas pode produzir uma resposta altamente sensível, permitindo uma correlação mais precisa entre os resultados eletroquímicos e as propriedades microscópicas. Uma abordagem experimental comumente empregada para trabalhar com superfícies monocristalinas é a conhecida configuração de menisco pendente.²⁸⁻³¹ Nessa configuração, um eletrodo de trabalho hemisférico com um arranjo específico de átomos na superfície plana é colocado em contato com a solução. Em seguida, ele é posicionado ligeiramente acima do nível do eletrólito, formando o menisco pendente, o que garante que somente a superfície ordenada esteja em contato com o eletrólito.^{19,29,69} Alguns estudos destacaram que a geometria do menisco, que depende de fatores como o material do eletrodo, a tensão superficial do eletrólito e a altura do eletrodo acima do nível do eletrólito,^{29,115} pode influenciar a resposta eletroquímica. Isso é particularmente relevante quando um dos reagentes está presente na fase gasosa, pois pode afetar os fenômenos de transporte de massa. Portanto, esse parâmetro experimental deve ser cuidadosamente considerado nos estudos cinéticos.^{28,29}

Nos estudos em que é necessário evitar a contribuição de corrente associada à ORR, o eletrólito é inicialmente purgado com um gás inerte, geralmente argônio, e um fluxo de gás superficial é mantido durante todo o experimento.³² Nesse contexto, pequenas mudanças de pressão ao redor do menisco, causadas pelo fluxo de gás, podem afetar sua forma e, conseqüentemente, afetar a resposta eletroquímica, principalmente no regime oscilatório, uma vez que esses experimentos apresentam maior sensibilidade ao ambiente local em comparação com as técnicas convencionais como a CV e a CA.¹⁶ Como a influência do fluxo de gás de superfície na resposta eletroquímica não foi descrita anteriormente, enfatizamos a importância de controlar esse parâmetro experimental para melhorar a confiabilidade dos estudos eletroquímicos. Isso é fundamental para a obtenção de resultados representativos do sistema e para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

No nosso estudo, nos concentramos na MEOR em um eletrodo de Pt(100) porque, entre os eletrodos de platina monocristalina de baixos índices de Miller, este apresenta a maior atividade na região de altos potenciais, o que é crucial, pois o eletrodo é mantido principalmente nessa região durante as oscilações.²⁰ Além disso, foi relatado que o eletrodo de Pt(111) apresenta comportamento oscilatório somente em altas concentrações de metanol,¹¹⁶ o que leva ao rápido envenenamento da superfície do eletrodo por espécies CO_{ad} . A superfície de Pt(110) é altamente sensível a diferentes reconstruções durante o resfriamento após o *flame annealing*, resultando em diferenças significativas na resposta eletroquímica,¹¹⁷ o que torna difícil estabelecer uma correlação significativa com a superfície do eletrodo. Nesse sentido, neste capítulo, mostramos o efeito da taxa de fluxo de gás superficial em experimentos voltamétricos e cronoamperométricos, seguido por sua influência em experimentos oscilatórios realizados sob controle de corrente aplicada, especificamente sob condições galvanodinâmicas e galvanostáticas.

4.2 Métodos

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos que consiste em um corpo principal cilíndrico com dimensões de aproximadamente 4,5 cm de diâmetro e 6,0 cm de altura. A célula, incluindo as junções para a colocação dos eletrodos e as conexões de entrada e saída de gás, tem uma altura total de cerca de 9,5 cm. Um grande fio de Pt foi usado como contra eletrodo e um eletrodo de hidrogênio reversível (RHE) como eletrodo de referência, preparado no mesmo eletrólito de suporte, em relação ao qual todos os potenciais são citados. O eletrodo de Pt(100) foi preparado a partir de uma esfera monocristalina com um diâmetro de aproximadamente 2,5 mm, e foi orientado, cortado e polido de acordo com o procedimento descrito por Clavilier.¹¹⁸ Antes de cada experimento, o eletrodo foi limpo usando a técnica de *flame annealing* e, em seguida, resfriado em uma atmosfera contendo uma mistura de H_2/Ar . Para evitar a contaminação durante a transferência do eletrodo para a atmosfera controlada da célula, a superfície foi protegida com uma gota de água ultrapura em equilíbrio com a atmosfera de resfriamento.¹¹⁸

O eletrodo foi então transferido para a célula e colocado na configuração de menisco pendente, mantendo um potencial controlado de 0,10 V.

Para as medidas, foi usado um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 128N, e a temperatura do sistema foi controlada com um termostato (Haake FK) e mantida a 25 °C durante todos os experimentos. Soluções aquosas de HClO_4 0,5 mol L^{-1} e HClO_4 0,5 mol L^{-1} + metanol 0,5 mol L^{-1} foram preparadas com ácido perclórico (70%, Merck suprapure), metanol (Merck suprapure) e água ultrapura (Milli-Q, 18,2 $\text{M}\Omega$ cm). Antes de cada experimento, a solução foi purgada com argônio (99,998%) e, em seguida, o gás foi colocado como fluxo superficial para evitar a presença de oxigênio dissolvido. A taxa de fluxo de gás foi fixada em diferentes valores para estudar sua influência na resposta eletroquímica. Em todos os experimentos, a limpeza da superfície do eletrodo e das soluções foi verificada pela qualidade e estabilidade dos perfis voltamétricos característicos dos eletrodos monocristalinos na ausência de metanol. A CV foi realizada entre 0,05 V e 0,80 V a uma velocidade de varredura de 0,05 V s^{-1} no eletrólito suporte e entre 0,05 V e 0,85 V a 0,01 V s^{-1} para a solução contendo metanol. Para os experimentos cronoamperométricos, o potencial do eletrodo foi inicialmente estabelecido em 0,80 V por 2 s, seguido de um salto de potencial para 0,10 V por 1 s, a partir da qual o potencial foi deslocado para 0,60 e mantido por 150 s. Os experimentos galvanodinâmicos foram realizados a uma velocidade de varredura de 2,0 $\mu\text{A s}^{-1} \text{cm}^{-2}$, partindo de um valor inicial de densidade de corrente de $9,5 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ até um valor no qual o potencial do eletrodo medido subiu acima de 1,00 V. Para os experimentos galvanostáticos, foi aplicado um valor de potencial de 0,80 V por 2 s, seguido de um salto de potencial para 0,10 V por 1 s. Em seguida, o valor de corrente desejado foi aplicado em cada experimento.

4.3

Resultados

Para avaliar o impacto da taxa de fluxo superficial de argônio sobre a resposta eletroquímica, inicialmente estabelecemos a taxa de fluxo mínima necessária para evitar que a ORR influenciasse a densidade de corrente medida. O 10º ciclo do perfil voltamétrico do

eletrodo de Pt(100) em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, usando uma taxa de fluxo de gás de $0,3 \text{ mL s}^{-1}$, é representado como a linha preta na inserção da Figura 16. Esse perfil apresenta os traços característicos esperados para esse sistema, confirmando a limpeza e a qualidade da superfície do eletrodo.^{19,69} É importante ressaltar que o perfil voltamétrico está centrado em torno de zero no eixo da densidade de corrente, indicando a ausência de qualquer contribuição significativa da ORR para a resposta eletroquímica. No entanto, quando a taxa de fluxo de gás foi reduzida para $0,2 \text{ mL s}^{-1}$, observou-se uma leve mudança para valores negativos na densidade de corrente, conforme mostrado pela linha azul na mesma figura. Essa mudança no perfil sugere a presença de uma contribuição da ORR quando a taxa de fluxo cai abaixo de $0,3 \text{ mL s}^{-1}$. Portanto, estabelecemos $0,3 \text{ mL s}^{-1}$ como o valor mínimo da taxa de fluxo de gás a ser mantido durante todas as medidas subsequentes.

4.3.1 Medidas em regime convencional

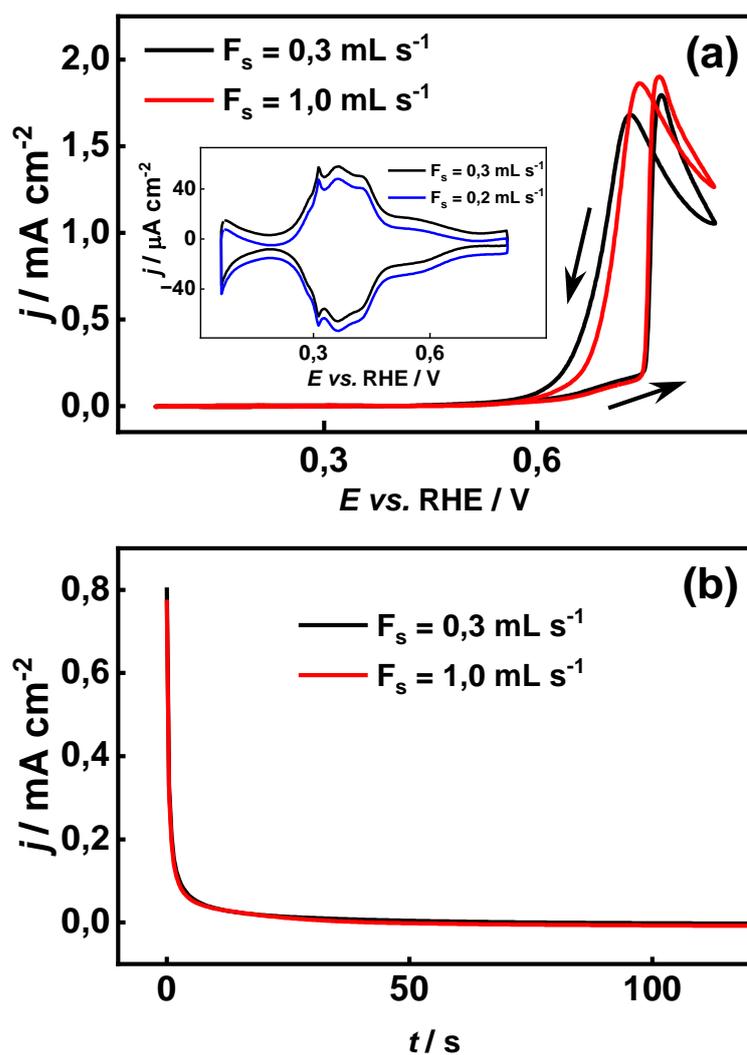
Os perfis de CV na presença de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 16(a)) mostram que a densidade de corrente começa a aumentar em torno de um potencial de cerca de $0,40 \text{ V}$, que coincide com o potencial de início da adsorção de espécies OH na superfície do eletrodo^{39,119} e alcança o máximo em cerca de $0,77 \text{ V}$. Uma observação importante é a diferença nas características do pico entre as varreduras na direção positiva e em direção negativa nos perfis de CV. Especificamente, a varredura em direção negativa exibe um pico mais largo em comparação com a varredura em direção positiva. Esse fenômeno pode ser atribuído ao fato de que, durante a varredura na direção positiva, a superfície do eletrodo é inicialmente bloqueada por espécies de CO_{ad} , que são formadas assim que o OH é adsorvido na superfície ($E > 0,35 \text{ V}$).^{39,120} Acima de $0,70 \text{ V}$, as espécies OH_{ad} reagem com as espécies CO_{ad} , liberando sítios ativos da superfície com o subsequente aumento acentuado da densidade de corrente.^{39,43,119,120} A potenciais acima de $0,80 \text{ V}$, a corrente diminui devido à formação de uma camada compacta de OH_{ad} que impede a adsorção de metanol. Por outro lado, durante o início da varredura na direção negativa, um número significativo de sítios ativos está disponível na superfície do eletrodo, pois o CO_{ad} foi oxidado durante a varredura na direção positiva. Consequentemente, qualquer molécula de metanol que se aproxime à superfície

pode ser prontamente oxidada a CO_2 em potenciais acima de 0,60 V. Essa maior disponibilidade de sítios ativos contribui para o pico mais amplo observado na varredura na direção negativa. Este comportamento é consistente com o observado na literatura e caracteriza o sistema eletroquímico específico sob investigação.^{39,43,119,120}

Quando a taxa de fluxo de gás foi aumentada de $0,3 \text{ mL s}^{-1}$ (taxa de fluxo mínima sem contribuição da ORR) para $1,0 \text{ mL s}^{-1}$, os perfis de CV na Figura 16(a) mostram apenas pequenas alterações. Acima de aproximadamente 0,77 V durante a varredura no sentido positivo, a densidade de corrente é ligeiramente maior e, durante a varredura em direção negativa, o pico de corrente se desloca cerca de 10 mV em direção a um potencial mais positivo. Além disso, esse pico apresenta valores de densidade de corrente ligeiramente mais altos, acompanhados por uma queda mais acentuada à medida que o potencial diminui. As diferenças observadas nos perfis de CV em diferentes taxas de fluxo de gás podem ser atribuídas, principalmente, à influência da taxa de fluxo na difusão. O aumento do fluxo de gás pode causar pequenas mudanças de pressão em torno do menisco suspenso, levando a movimentos sutis que agitam a solução. Essas vibrações podem aumentar o transporte de massa, permitindo maior mobilidade das espécies próximas da superfície do eletrodo. Durante a varredura em direção positiva, como a superfície do eletrodo está inicialmente coberta por espécies de CO, o aumento do transporte de massa induzido pelas vibrações no menisco suspenso não afeta significativamente o comportamento do sistema. Isso ocorre porque o CO_{ad} impede a interação direta das moléculas em solução com a superfície do eletrodo, limitando o impacto do transporte de massa. Em potenciais acima de aproximadamente 0,77 V, a oxidação do CO_{ad} ocorre liberando sítios ativos na superfície do eletrodo. À medida que o fluxo de gás aumenta, a difusão aumentada do metanol resulta em correntes de oxidação mais altas. Isso explica a mudança observada na corrente de pico em direção a potenciais mais positivos e a densidade de corrente ligeiramente mais alta observada acima de aproximadamente 0,77 V no perfil de CV. Na varredura reversa, o aumento do transporte de massa das moléculas de metanol contribui para um

envenenamento mais rápido da superfície do eletrodo, resultando em uma queda mais acentuada na corrente total.

Figura 16: (a) Primeiro ciclo nos perfis voltamétricos de Pt(100) em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} . A figura inserida corresponde ao 10º ciclo no perfil voltamétrico do eletrodo de Pt(100) na ausência de CH_3OH , velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . (b) Curvas cronoamperométricas a $0,60 \text{ V}$ em Pt(100) em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. As linhas vermelha, preta e azul correspondem a taxas de fluxo de gás superficial de $1,0 \text{ mL s}^{-1}$, $0,3 \text{ mL s}^{-1}$ e $0,2 \text{ mL s}^{-1}$, respectivamente.



Fonte: adaptado da referência 15.

No caso dos experimentos cronoamperométricos realizados a $0,60 \text{ V}$, a Figura 16(b) demonstra que não há diferença perceptível nas respostas eletroquímicas entre os dois fluxos

diferentes. Em ambos os casos, os valores de densidade de corrente se aproximam rapidamente de zero, indicando que, nesse potencial, as espécies de CO_{ad} envenenam a superfície do eletrodo e que são necessários potenciais mais altos para conseguir a oxidação completa da molécula de metanol.^{43,119,120} Esses resultados sugerem que o aumento do fluxo de gás superficial influencia as reações eletroquímicas que ocorrem em potenciais mais altos, afetando potencialmente a cinética e os processos de transporte de massa. É importante observar que, embora sejam observadas diferenças no perfil de CV, elas são relativamente pequenas e podem não afetar significativamente o comportamento geral do sistema.

4.3.2 Medidas em regime oscilatório

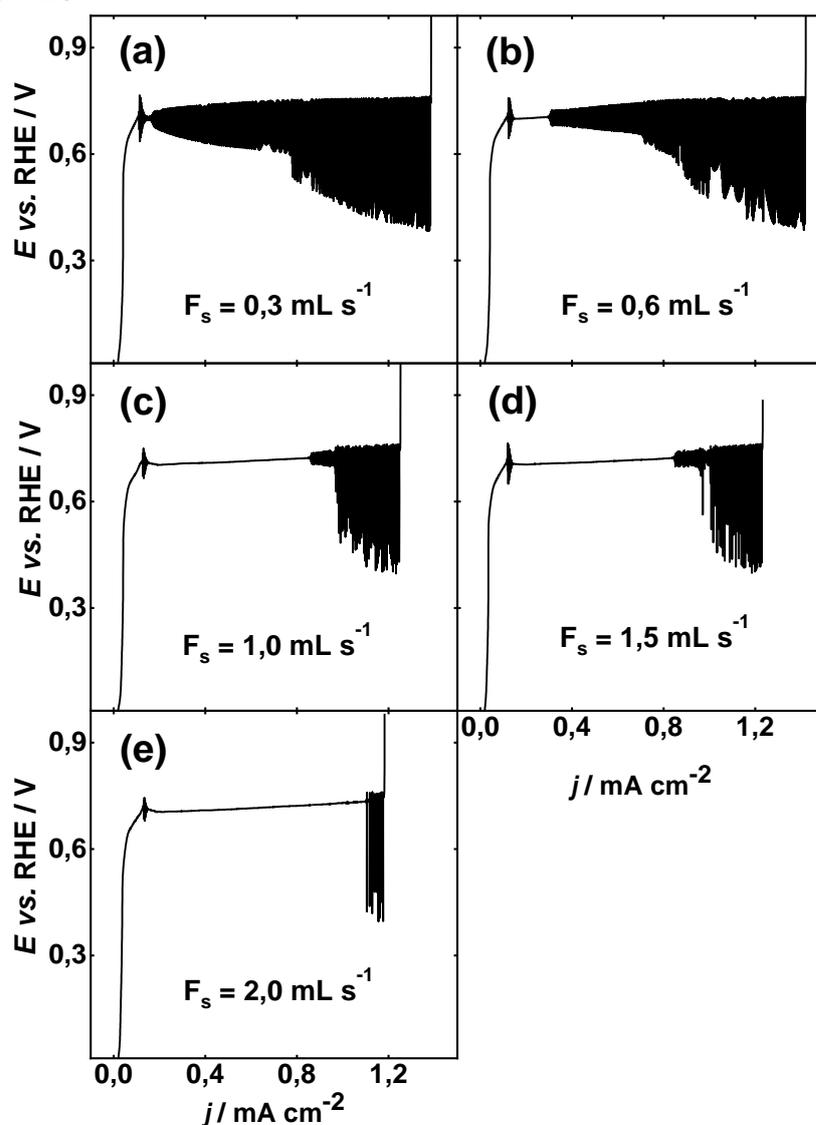
A influência do fluxo de gás argônio na resposta eletroquímica oscilatória da MEOR também foi investigada sob controle galvanostático. Os experimentos típicos para determinar a faixa de densidade de corrente aplicada na qual as oscilações de potencial podem ser observadas são os experimentos galvanodinâmicos, nos quais a corrente aplicada é variada linearmente enquanto se medem as mudanças no potencial da célula.¹² A Figura 17(a) mostra o perfil galvanodinâmico da MEOR em condições da menor taxa de fluxo de gás argônio sem a contribuição da ORR para a densidade de corrente. Nesse caso, a uma densidade de corrente de $0,11 \text{ mA cm}^{-2}$, a resposta eletroquímica perde sua estabilidade e surge uma dinâmica oscilatória espontânea. As oscilações se estendem até um valor de densidade de corrente de $1,38 \text{ mA cm}^{-2}$, além do qual o potencial aumenta abruptamente acima de $1,10 \text{ V}$ para manter a densidade de corrente aplicada. Durante a varredura de corrente, uma observação interessante é que o valor de potencial mínimo atingido durante as oscilações diminui à medida que a corrente aplicada aumenta, enquanto o valor de potencial máximo atingido pelas oscilações é quase constante. Conseqüentemente, a amplitude das oscilações aumenta. Esse é um comportamento característico da MEOR, no qual são observadas transições de oscilações simples para um regime oscilatório de modo misto, resultando em padrões com oscilações de pequena amplitude e alta frequência alternadas com oscilações de grande amplitude e baixa frequência. Essas oscilações de grande amplitude foram correlacionadas com a presença de espécies solúveis,³⁴ indicando sua influência significativa no

comportamento cinético oscilatório da superfície de Pt(100), especialmente em densidades de corrente mais altas. Como mencionado previamente, as mudanças de potencial durante as oscilações estão relacionadas à cobertura total de espécies que bloqueiam a superfície do eletrodo.^{12,17} Conseqüentemente, a diminuição do potencial mínimo observado em densidades de corrente mais altas significa uma redução temporária na cobertura da superfície, levando a um atraso na desativação da superfície por venenos adsorvidos, especialmente o CO_{ad} , e melhorando o desempenho a longo prazo.¹²¹

Quando o fluxo de gás é aumentado para valores mais altos (Figura 17(b-e)), é evidente que o perfil galvanodinâmico é perturbado. Em fluxos mais baixos, uma faixa maior de valores de corrente exibe um comportamento oscilatório, enquanto em fluxos mais altos, a resposta do potencial durante o experimento exibe uma janela crescente de comportamento não oscilatório. Essa janela separa um pequeno grupo de oscilações simples que ocorrem a aproximadamente $0,12 \text{ mA cm}^{-2}$ da região que abrange as oscilações de modo misto. Isso implica que, em baixas correntes aplicadas, a influência de pequenos movimentos no menisco suspenso é menos significativa, já que as oscilações de pequena amplitude são causadas principalmente por espécies adsorvidas na superfície do eletrodo.¹⁶ No entanto, essas oscilações não são sustentadas porque, próximo à bifurcação de Hopf, o ponto em que o estado estável faz a transição para o regime oscilatório, o sistema é muito sensível a perturbações.³³ A sensibilidade surge da coexistência de dois atratores: um ciclo limite que gera o comportamento oscilatório e um ponto fixo que causa o estado estável.³³ Assim, as flutuações nas variáveis experimentais podem induzir transições entre esses atratores, levando ao colapso do ciclo limite e à perda do comportamento oscilatório. No entanto, em correntes aplicadas mais altas, as oscilações reaparecem à medida que o sistema se afasta mais da bifurcação de Hopf, aumentando a estabilidade do ciclo limite. Nesses casos, apesar de seu reaparecimento, fluxos de superfície mais altos resultam em oscilações simples menos harmônicas. As oscilações de modo misto, por outro lado, parecem ser mais estáveis, pois maiores fluxos de gás não levam ao colapso do ciclo limite. Nesse caso, mesmo com a taxa de fluxo mais alta de $2,0 \text{ mL s}^{-1}$ usada neste estudo (Figura 17(e)), são observadas oscilações de

modo misto. No entanto, à medida que a perturbação do menisco suspenso aumenta, a faixa de oscilações diminui, o que pode explicar a ausência de comportamento oscilatório durante a MEOR em um eletrodo de disco rotatório nessas condições. As oscilações de modo misto e as mudanças na amplitude são discutidas em detalhe mais para frente, juntamente com os experimentos galvanostáticos.

Figura 17: Perfis de varredura galvanodinâmica para a MEOR sobre um eletrodo de Pt(100) em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura: $2,0 \mu\text{A s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, em diferentes taxas de fluxo de gás superficial: (a) $0,3 \text{ mL s}^{-1}$, (b) $0,6 \text{ mL s}^{-1}$, (c) $1,0 \text{ mL s}^{-1}$, (d) $1,5 \text{ mL s}^{-1}$ e (e) $2,0 \text{ mL s}^{-1}$.



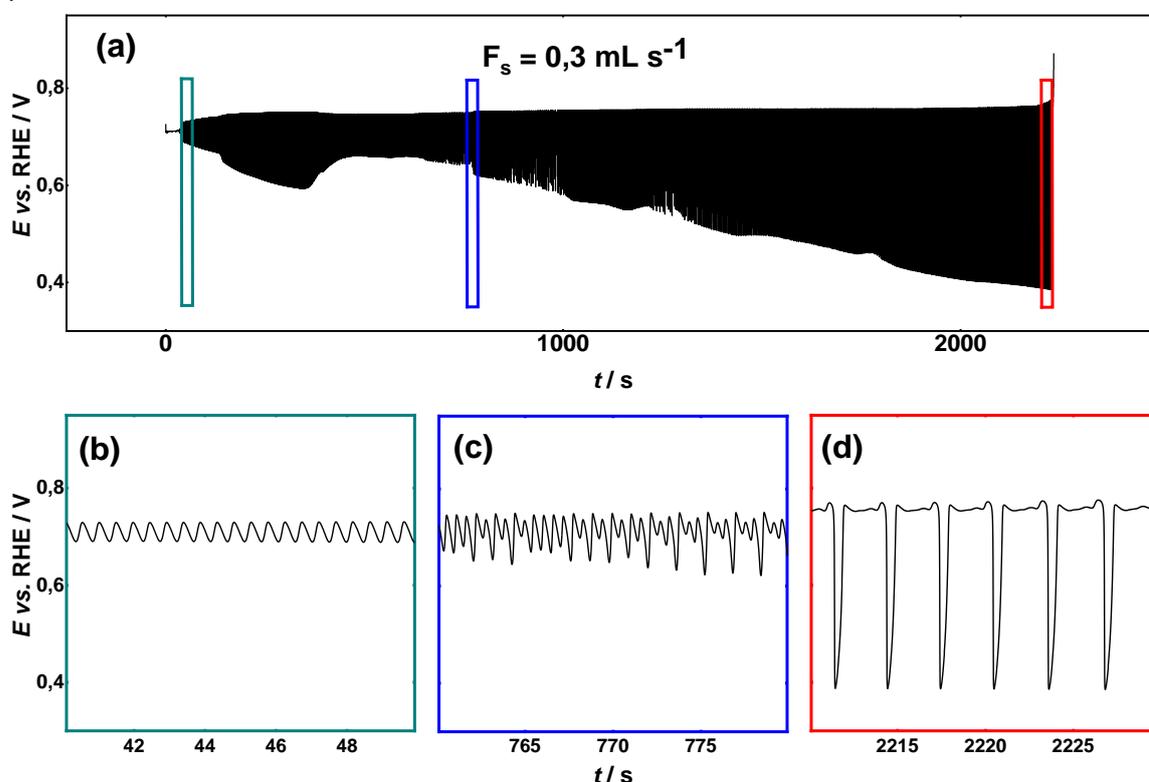
Fonte: adaptado da referência 15.

É importante enfatizar que as alterações no perfil galvanodinâmico causadas por parâmetros não controlados podem ter implicações significativas. Essas alterações podem resultar na omissão de processos críticos que ocorrem em determinadas densidades de corrente durante a análise, levando a conclusões errôneas sobre o mecanismo de reação. Isso é particularmente preocupante porque a forma de onda das oscilações observadas geralmente fornece informações valiosas sobre os processos que ocorrem na superfície do eletrodo.^{9,27,37,41} Além disso, esse efeito pode dar origem a mal-entendidos, especialmente quando se emprega uma abordagem empírica comumente usada para comparar a resposta oscilatória sob diferentes condições experimentais (por exemplo, temperatura, concentração e pH). Essa abordagem envolve a normalização da corrente aplicada em relação à janela da região oscilatória, excluindo assim a influência da corrente aplicada. No entanto, quando parâmetros não controlados, como a taxa de fluxo de gás superficial, afetam a extensão da região oscilatória, esse método de normalização pode levar a interpretações ou julgamentos incorretos.¹²²

A influência do fluxo de argônio na superfície sobre a resposta oscilatória da MEOR sob controle de corrente foi estudada mais detalhadamente com uma corrente aplicada constante. A Figura 18 mostra a série temporal obtida em uma corrente aplicada de 0,700 mA cm⁻², correspondendo a um valor no meio da janela oscilatória na Figura 17(a), usando uma taxa de fluxo de argônio de 0,3 mL s⁻¹. A Figura 18(a) exibe a série temporal completa, revelando um período de indução de cerca de 40 s, ou seja, o tempo necessário para que o sistema se aproxime do atrator e inicie as oscilações sustentadas.⁶³ De modo geral, a amplitude das oscilações aumenta progressivamente com o tempo até que o potencial aumenta para valores acima de 0,90 V. Para uma compreensão mais detalhada, a Figura 18(b-d) mostra regiões ampliadas da série temporal completa. Na Figura 18(b), observa-se que o comportamento oscilatório começa com uma pequena amplitude e oscilações periódicas. À medida que o tempo avança, as oscilações se tornam menos harmônicas, conforme mostrado na Figura 18(c). Por fim, o comportamento dinâmico evolui para oscilações de modo misto (Figura 18(d)), caracterizadas por pequenas modulações em torno de 0,76 V, que apresentam

um período e uma amplitude aproximadamente 7 e 9 vezes maiores, respectivamente, em comparação com as fases iniciais da resposta oscilatória.

Figura 18: Dinâmica oscilatória do potencial da célula durante a eletro-oxidação do metanol no eletrodo de Pt(100) com $j_{app} = 0,700 \text{ mA cm}^{-2}$ e taxa de fluxo superficial de $0,3 \text{ mL s}^{-1}$. (a) Série temporal completa e (b, c, d) detalhes da série temporal completa. Eletrólito: solução aquosa contendo HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

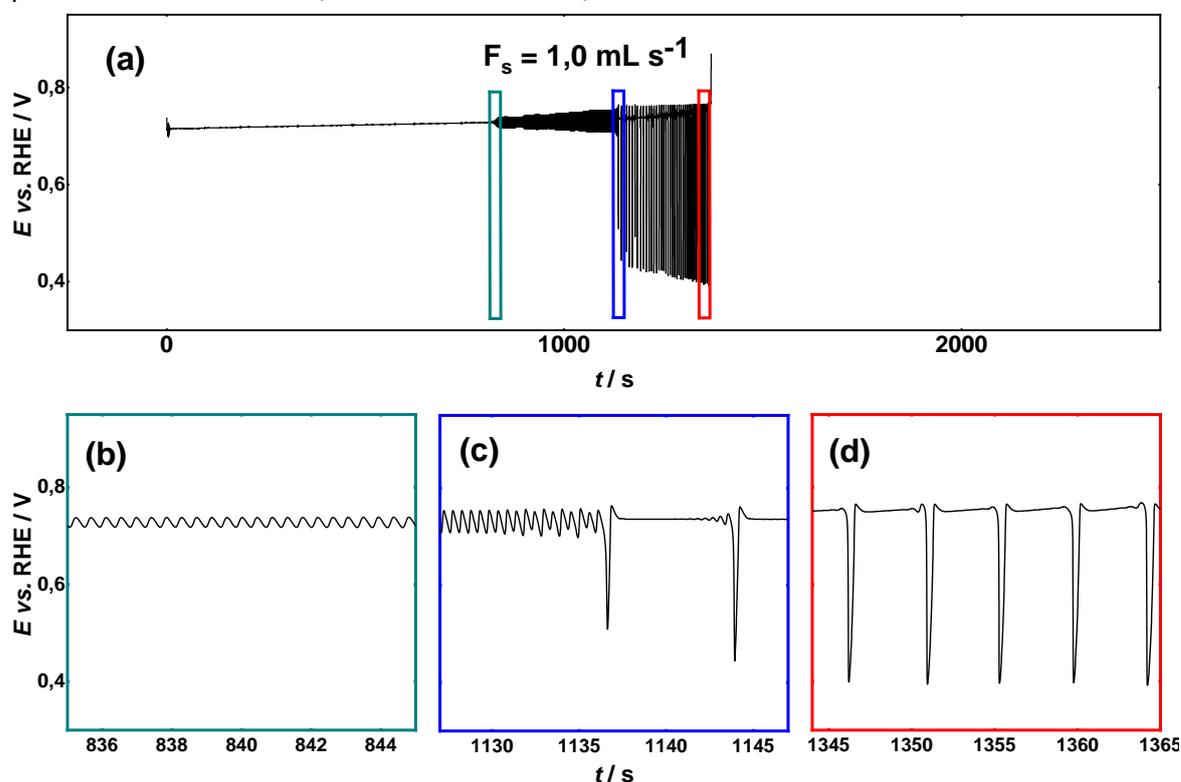


Fonte: adaptado da referência 15.

Quando o experimento foi conduzido em condições semelhantes, mas com uma taxa de fluxo de gás mais alta ($1,0 \text{ mL s}^{-1}$), a região oscilatória de fato diminuiu significativamente em comparação com o experimento com um fluxo mais baixo. A Figura 19(a), representada na mesma escala da Figura 18(a), ilustra essa mudança, mostrando que a resposta oscilatória é perdida em aproximadamente 1370 s, quando o potencial atinge valores superiores a 0,90 V. Em contraste, quando a taxa de fluxo de gás é de $0,3 \text{ mL s}^{-1}$, o comportamento oscilatório é mantido até cerca de 2230 s. Além disso, a Figura 19(b) mostra que o período de indução aumenta significativamente para cerca de 820 s quando se usa uma taxa de fluxo de gás mais alta, o que pode ser devido à sensibilidade do sistema próximo à bifurcação de Hopf, conforme

discutido acima. Nesse caso, embora a amplitude das oscilações no início da resposta oscilatória seja ligeiramente menor em comparação com o caso anterior, a forma de onda e o período permanecem semelhantes. Isso indica que a maior taxa de fluxo de gás tem um impacto sobre a estabilidade do menisco suspenso e, conseqüentemente, sobre a resposta oscilatória. Entretanto, uma vez iniciado o comportamento oscilatório, o sistema exibe uma dinâmica oscilatória semelhante em termos de forma de onda e período das oscilações simples, com uma amplitude levemente menor. Isso reafirma os resultados do modelo microcinético, pois a origem desse tipo de oscilação é causada principalmente por espécies adsorvidas na superfície.^{12,17,37,104}

Figura 19: Dinâmica oscilatória do potencial da célula durante a eletro-oxidação do metanol no eletrodo de Pt(100) com $j_{app} = 0,700 \text{ mA cm}^{-2}$ e taxa de fluxo superficial de $1,0 \text{ mL s}^{-1}$. (a) Série temporal completa e (b, c, d) detalhes da série temporal completa. Eletrólito: solução aquosa contendo HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: adaptado da referência 15.

Quando uma taxa de fluxo de gás mais alta foi empregada, o aumento na amplitude das oscilações de potencial durante o experimento sofreu uma mudança abrupta, aumentando de 21 mV para 375 mV, conforme mostrado na Figura 19(c). Isso difere do cenário anterior, em que as oscilações evoluíram gradualmente do modo simples para o modo misto, com um aumento progressivo da amplitude. Conforme mencionado, oscilações de grande amplitude e de modo misto têm sido associadas à presença de espécies solúveis.^{16,34,35} Entretanto, seu papel nos ciclos de retroalimentação que dão origem às oscilações ainda não está claro. Supondo que a função das espécies solúveis seja atribuída principalmente às interações diretas com o eletrodo, seria de se esperar que, em condições de transporte de massa aumentado, a ocorrência de tais oscilações fosse suprimida ou que a transição para oscilações de modo misto fosse retardada, já que o acúmulo de espécies próximas ao eletrodo é mais lento devido à remoção contínua. Entretanto, ao contrário dessas expectativas, a mudança abrupta na amplitude observada na Figura 19(c) sugere um mecanismo diferente, possivelmente envolvendo um restabelecimento periódico da concentração de metanol na dupla camada.

O reabastecimento periódico de metanol ajuda a explicar a ocorrência de oscilações de modo misto em correntes mais altas em experimentos galvanodinâmicos e um tempo mais longo em experimentos galvanostáticos. No primeiro caso, as correntes aplicadas mais altas aceleram o consumo de metanol, levando a um déficit dessa molécula na superfície do eletrodo. No segundo caso, à medida que o tempo avança, o consumo de metanol aumenta e os subprodutos se acumulam na solução, dificultando a aproximação do metanol à superfície do eletrodo e criando um déficit de metanol.³⁶ Essa disponibilidade reduzida de metanol na superfície resulta em uma diminuição da cobertura total da superfície do eletrodo por espécies bloqueadoras e, conseqüentemente, em uma diminuição do potencial necessário para sustentar a corrente, uma vez que as mudanças de potencial estão intimamente relacionadas à cobertura total, conforme mencionado anteriormente.^{12,17} Em resposta ao déficit de metanol, a dupla camada passa por uma reestruturação, promovendo a adsorção

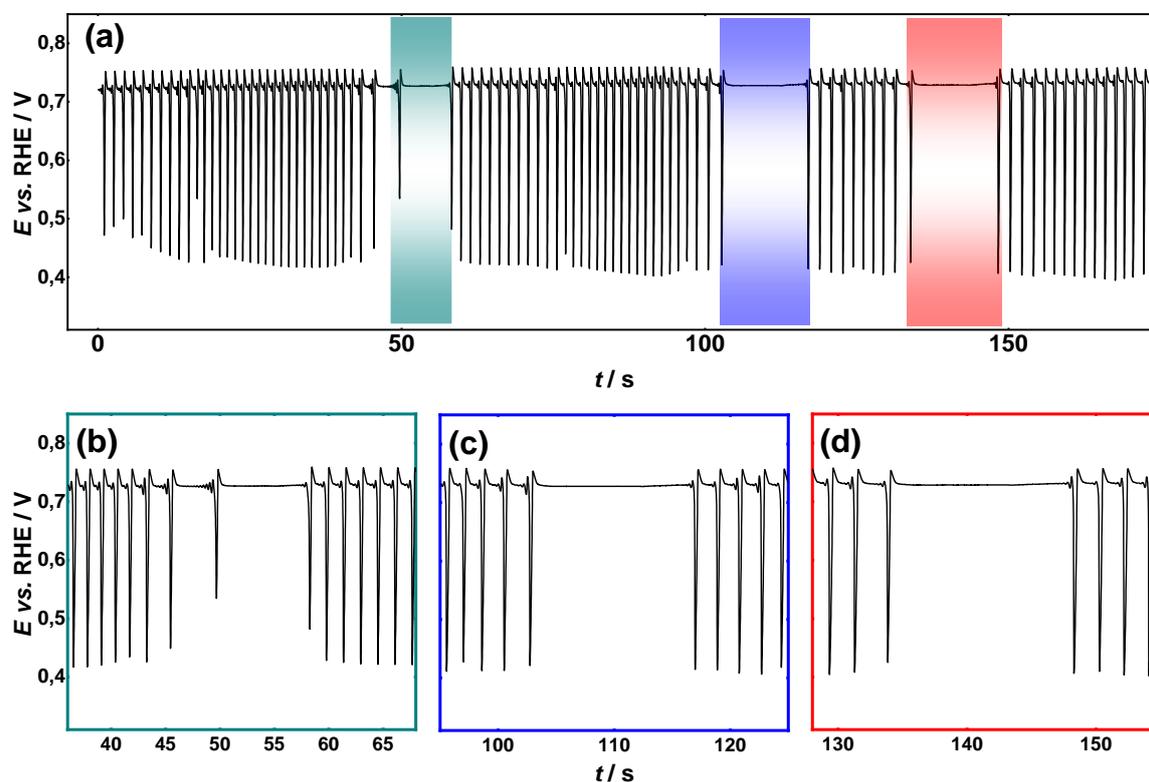
de moléculas de metanol em altas velocidades, o que, por sua vez, aumenta a cobertura de intermediários, levando a um aumento no potencial.

Com um fluxo superficial mais alto de $1,0 \text{ mL s}^{-1}$, a chegada mais eficiente de metanol à superfície reduz a frequência dos ciclos de reestruturação durante as oscilações de modo misto em comparação com uma taxa de fluxo de superfície mais baixa de $0,3 \text{ mL s}^{-1}$ (ver Figuras 18(d) e 19(d)). Como consequência, o eletrodo permanece por mais tempo nas regiões de alto potencial, onde as modulações são atribuídas principalmente a mudanças na cobertura de espécies adsorvidas.³⁷ Além disso, a maior transferência de massa em taxas de fluxo mais altas acelera a reestruturação da camada dupla, resultando em um aumento mais rápido no potencial das regiões de baixo para alto potencial em comparação com taxas de fluxo de superfície mais baixas. Vale ressaltar que no modelo microcinético observamos que o valor de potencial mínimo atingido durante as oscilações coincide com a cobertura mínima de espécies OH_{ad} ,³⁷ as quais são formadas significativamente a partir de potenciais próximos a $0,40 \text{ V}$ na superfície de Pt(100).³⁸ Essas observações sugerem que, quando os fenômenos de transferência de massa se tornam importantes, o potencial mínimo durante as oscilações pode diminuir até o potencial no qual ocorre a formação significativa de espécies OH_{ad} , pois sua presença na superfície favorece a adsorção de metanol³⁹ e, conseqüentemente, aumenta a cobertura de espécies intermediárias.

Para ilustrar melhor a influência dos fenômenos de transferência de massa no comportamento oscilatório, foram realizados experimentos com uma densidade de corrente mais alta, de $1,3 \text{ mA cm}^{-2}$. Essas condições promovem o surgimento principalmente de oscilações de grande amplitude.³⁴ Usando uma taxa de fluxo de gás de $0,3 \text{ mL s}^{-1}$, as oscilações com grande amplitude são observadas em curtos períodos durante o experimento, conforme mostrado na Figura 20(a). É interessante notar que, durante o mesmo experimento, quando a taxa de fluxo de gás é aumentada para $1,0 \text{ mL s}^{-1}$ (regiões sombreadas na Figura 20(a), o delicado equilíbrio entre o transporte de massa e a adsorção de espécies é interrompido, resultando na perda do comportamento oscilatório. Isso pode ser observado nas seções expandidas mostradas na Figura 20(b-d). Entretanto, quando a taxa de fluxo é reduzida de

volta ao valor inicial de $0,3 \text{ mL s}^{-1}$, o sistema recupera as condições necessárias para o ressurgimento de oscilações de grande amplitude. Essas descobertas fornecem fortes evidências do papel crucial desempenhado pelos fenômenos de transferência de massa de espécies solúveis (que são influenciadas pela taxa de fluxo de gás de superfície) na ocorrência do comportamento oscilatório observado. Essa observação destaca claramente a importância do controle da taxa de fluxo de gás superficial em tais sistemas.

Figura 20: (a) Dinâmica oscilatória do potencial da célula durante a eletro-oxidação de metanol no eletrodo de Pt(100) a $j_{app} = 1,300 \text{ mA cm}^{-2}$ e fluxo superficial de $0,3 \text{ mL s}^{-1}$ e $1,0 \text{ mL s}^{-1}$. (b, c, d) Seções expandidas da série temporal completa, correspondentes às áreas sombreadas em (a). Essas regiões correspondem ao momento em que o fluxo de gás foi aumentado para valores mais altos. Eletrólito: solução aquosa contendo HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: adaptado da referência 15.

Em resumo, este estudo demonstrou a influência do fluxo de gás superficial na resposta eletroquímica durante a MEOR. As tendências observadas destacam a sensibilidade da dinâmica oscilatória como uma ferramenta valiosa para obter informações detalhadas e abrangentes sobre o sistema eletroquímico. Portanto, é muito importante levar em conta a influência de parâmetros experimentais não controlados, como o fluxo de gás superficial, no estudo desses sistemas. Deve-se observar que o impacto da magnitude da taxa de fluxo de gás pode variar de acordo com a geometria e o tamanho da célula usada em cada experimento. No entanto, este estudo enfatiza a importância de considerar esse parâmetro para garantir a precisão, a reprodutibilidade e a comparabilidade dos resultados. Além disso, o controle das condições experimentais é fundamental para evitar a negligência ou a consideração excessiva dos processos, principalmente ao correlacionar os mecanismos de reação, incluindo todas as etapas individuais da reação, com a resposta cinética geral, como na modelagem microcinética.^{9,37,40} Assim, no caso da resposta oscilatória, se determinadas características, como período de indução, amplitude, forma de onda e sustentabilidade das oscilações, forem afetadas por parâmetros não considerados, a análise poderá levar a conclusões errôneas sobre os processos na superfície do eletrodo. Portanto, independentemente dos detalhes específicos do sistema estudado aqui, a conclusão deste estudo pode ser aplicada a outras reações eletrocatalíticas, especialmente ao estudar aquelas com comportamento oscilatório. Para pesquisas futuras, uma combinação de abordagens numéricas e experimentais poderia tentar otimizar a geometria da célula e identificar o método mais adequado de distribuição de gás para atenuar as perturbações do eletrólito no menisco suspenso causadas pelo fluxo de gás superficial.

4.4

Conclusões parciais

A influência do fluxo de gás superficial na resposta eletroquímica durante as medidas na configuração de menisco suspenso foi demonstrada, especialmente no comportamento oscilatório durante a MEOR. Embora não tenham sido observadas diferenças significativas nos

experimentos cronoamperométricos e voltamétricos, foram observadas várias mudanças na resposta oscilatória sob diferentes condições de fluxo de gás. As alterações no período de indução, na amplitude e na região de existência das oscilações indicam que taxas de fluxo de gás mais altas podem induzir movimentos sutis da solução no menisco suspenso, aumentando o transporte de massa próximo à superfície do eletrodo. Além disso, a ocorrência de oscilações de modo misto foi atribuída ao restabelecimento cíclico do metanol próximo à superfície do eletrodo, com o potencial mínimo atingido durante as oscilações correlacionado com o potencial de formação significativa de espécies OH_{ad} . Isso enfatiza a importância de controlar cuidadosamente o fluxo de gás para obter resultados representativos e precisos, garantindo a consideração adequada dos processos que ocorrem na interface eletrodo – eletrólito. É fundamental que pesquisas futuras abordem esse parâmetro experimental durante experimentos eletroquímicos na configuração de menisco suspenso para aprimorar a precisão, a reprodutibilidade e a comparabilidade dos dados, especialmente no estudo de sistemas oscilatórios, e para avançar nossa compreensão dos sistemas eletroquímicos como um todo.

Capítulo 5:

Influência da temperatura na MEOR sobre superfícies de Pt(100)

Este capítulo foi baseado numa publicação previa. Reproduzido de PAREDES-SALAZAR, Enrique A.; CALDERÓN-CÁRDENAS, Alfredo; HERRERO, Enrique; VARELA, Hamilton. Unraveling the impact of temperature on the reaction kinetics of the electro-oxidation of methanol on Pt(100). **Journal of Catalysis**, v. 432, p. 115402, 2024. DOI: 10.1016/j.jcat.2024.115402. Copyright 2024 com permissão Elsevier.

5.1 Introdução

Como já mencionado na Capítulo 1, a compreensão abrangente de como a reação ocorre e como é influenciada por várias condições experimentais é essencial para identificar as características específicas do eletrocatalisador que podem aumentar sua velocidade e seletividade. Essas informações são particularmente relevantes no contexto das células a combustível, em que a temperatura é um parâmetro crítico que afeta significativamente a cinética da reação. Consequentemente, quaisquer alterações no mecanismo de reação, ou seja, nas principais vias de reação, devem ser levadas em consideração ao projetar materiais para aplicações futuras e otimizar os parâmetros operacionais das DMFCs.¹²³ Vários estudos sobre o efeito da temperatura se concentraram na determinação da energia de ativação aparente (E_{app}) como um parâmetro cinético fundamental para identificar as etapas limitantes de velocidade em uma faixa de temperatura específica. No entanto, o valor desse parâmetro cinético pode variar substancialmente, dependendo do potencial aplicado e da configuração experimental.² Portanto, estabelecer uma correlação precisa entre o valor determinado da energia de ativação e a etapa de reação que rege a cinética do processo tem se mostrado um desafio.² Neste capítulo, elucidamos como a temperatura afeta as principais vias de reação usando a resposta eletroquímica sob condições convencionais e oscilatórias em um eletrodo de Pt(100). Isso ressalta a aplicabilidade potencial do comportamento oscilatório para avaliar reações eletrocatalíticas e fornecer percepções cruciais para o desenvolvimento e a otimização de catalisadores.

5.2 Métodos

As medidas eletroquímicas foram realizadas conforme descrito na seção de métodos do capítulo anterior (Seção 4.2). Neste caso, a célula eletroquímica foi imersa em um banho de água, cuja temperatura variou em intervalos de 5 °C, de 10 a 35 °C. Nessa configuração, as variações de temperatura afetam apenas a solução eletrolítica que contém o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, enquanto o eletrodo de referência, que é mantido externo à

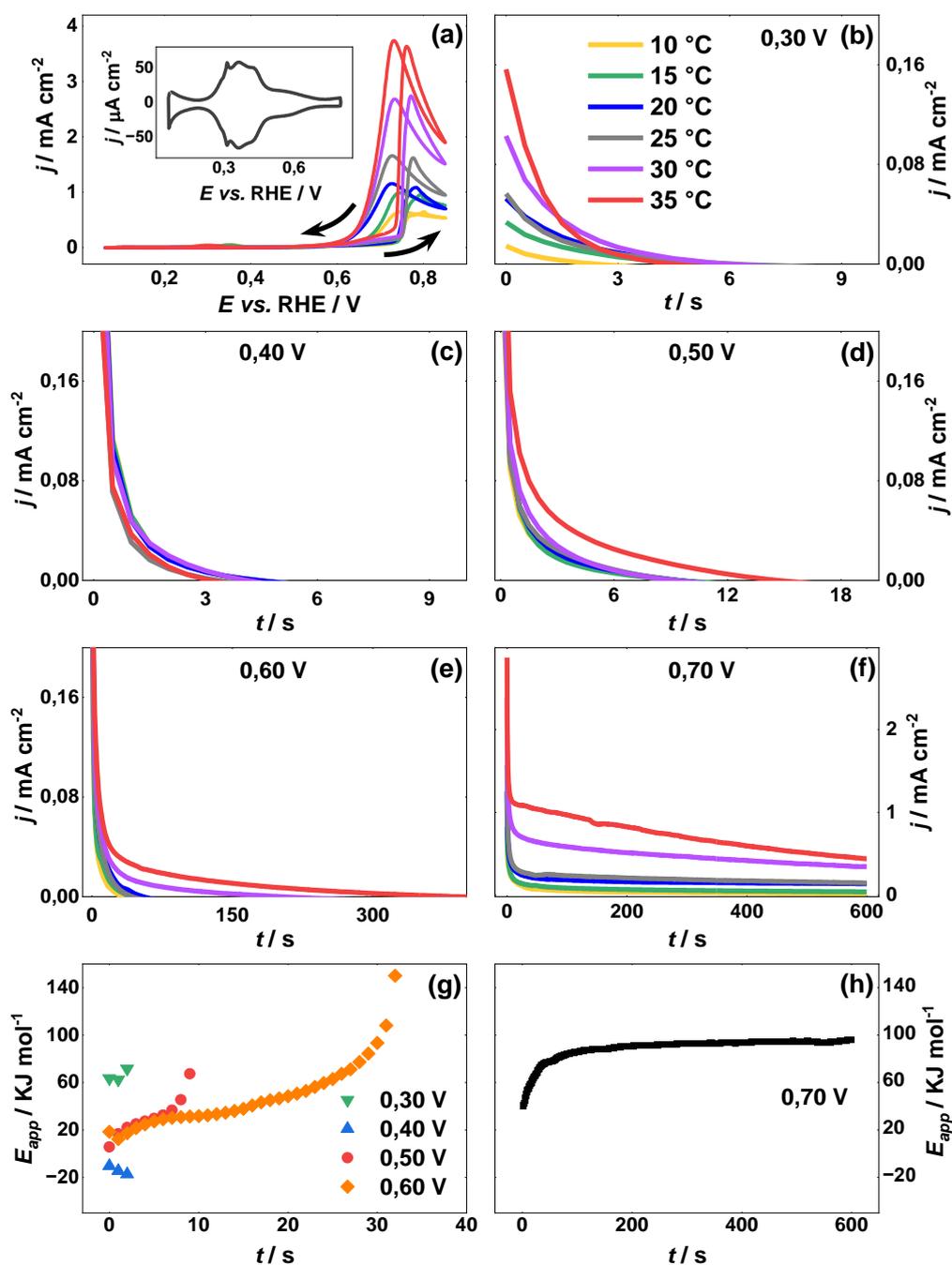
célula e conectado por meio de um capilar *Luggin*, é mantido a temperatura ambiente. A taxa de fluxo de gás foi ajustada para o nível mínimo que impediria a contribuição da ORR para garantir a reprodutibilidade dos experimentos, conforme discutido no capítulo anterior.

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Energias de ativação aparentes: Experimentos em regime convencional

As medidas eletroquímicas na configuração não isotérmica podem causar o surgimento de um potencial de termodifusão devido às diferenças de temperatura entre os eletrodos de trabalho e de referência.¹²⁴ Neste estudo, a diferença de temperatura entre os eletrodos de referência e de trabalho foi limitada a um máximo de 15 °C, resultando em potenciais de termodifusão abaixo de 6 mV.¹²⁴ Dado o impacto insignificante desse pequeno valor na resposta eletroquímica, consideramos aceitável negligenciar a correção em todas as medidas. A Figura 21(a) ilustra os perfis de CV para a MEOR no eletrodo de Pt(100) em diferentes temperaturas. Em geral, durante as varreduras na direção positiva, observa-se um pequeno pico em aproximadamente 0,30 V correspondente à adsorção oxidativa de metanol¹⁰⁶ (Figura A2 nos anexos). Aproximadamente em 0,73 V, a densidade de corrente apresenta um aumento acentuado, atingindo seu pico entre 0,76 e 0,79 V. Como esperado devido ao comportamento típico deste sistema, as varreduras na direção negativa exibem picos mais largos em comparação com as varreduras na direção positiva. Como discutido anteriormente, a origem deste comportamento está associada principalmente à formação de venenos de superfície, principalmente espécies de CO_{ad}, em valores de potencial baixos. Durante as varreduras na direção negativa, a superfície do eletrodo possui inicialmente uma alta fração de sítios disponíveis, que gradualmente se torna envenenada à medida que o potencial diminui.^{39,43,119,120} Para obter mais detalhes, consulte a Seção 4.3.1.

Figura 21: (a) Primeiro ciclo nos perfis voltamétricos de Pt(100) em HClO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃OH 0,5 mol L⁻¹ em diferentes temperaturas, velocidade de varredura: 10 mV s⁻¹. A figura inserida corresponde ao perfil voltamétrico do eletrodo de Pt(100) na ausência de CH₃OH, velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹; (b - f) curvas cronoamperométricas de 0,30 a 0,70 V em Pt(100) em HClO₄ 0,5 mol L⁻¹ + CH₃OH 0,5 mol L⁻¹ em diferentes temperaturas; (g) evolução temporal da energia de ativação aparente após a aplicação dos saltos de potencial de 0,30 - 0,60 V e (h) evolução temporal da energia de ativação aparente após a aplicação do salto de potencial de 0,70 V.



Fonte: adaptado da referência 125.

Acima de um valor de potencial de aproximadamente 0,63 V (Figura 21(a)), fica evidente que as mudanças de temperatura têm uma influência substancial sobre a densidade de corrente, com temperaturas mais altas correspondendo a valores maiores de densidade de corrente. Além disso, um aumento na temperatura induz uma mudança no potencial de pico para valores mais baixos. No caso de varreduras de direção positiva, essa mudança é de aproximadamente $-1,6$ mV por grau Celsius, um valor consistente com os relatos anteriores para uma superfície de platina policristalina em um meio ácido.² A mudança do potencial de pico para valores mais baixos pode ser atribuída principalmente ao aumento das taxas de conversão das etapas de reação que envolvem intermediários carbonáceos, incluindo a desidrogenação do metanol e as etapas subsequentes, e à sensibilidade reduzida à temperatura da formação de espécies OH_{ad} na superfície de Pt(100).¹²⁶ Portanto, como a taxa de formação de espécies OH_{ad} não sofre um aumento significativo em temperaturas mais altas, essas espécies são consumidas mais rapidamente durante a etapa de reação que envolve a oxidação de espécies CO_{ad} , que ocorre em maiores velocidades à medida que a temperatura aumenta. Isso, por sua vez, não só leva a um aumento geral da corrente total com o aumento da temperatura, mas também resulta no deslocamento do pico para sobrepotenciais mais baixos.

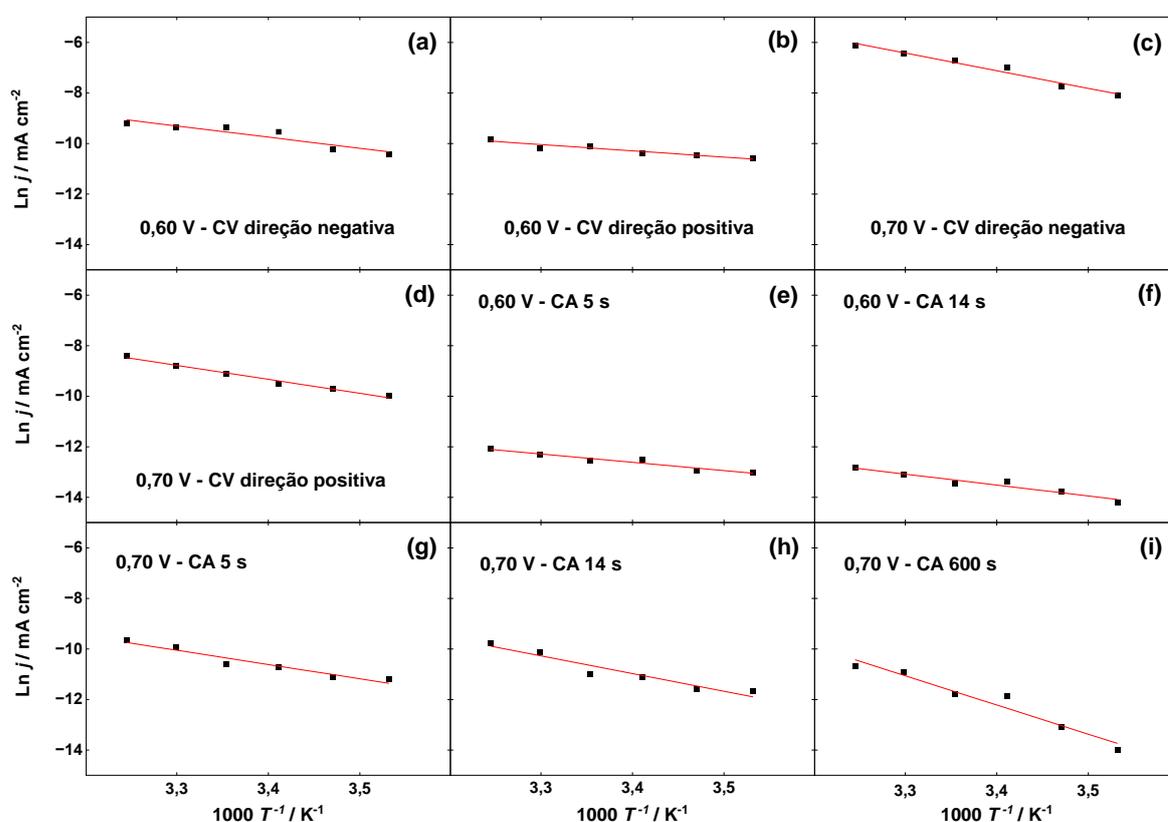
A energia de ativação é um parâmetro fundamental no estudo da dependência da velocidade de reação em relação à temperatura e na comparação da atividade intrínseca de diferentes catalisadores.^{40,41} Quando é derivada de medidas da densidade de corrente em função da temperatura, é conhecida como energia de ativação aparente, E_{app} . No entanto, é essencial reconhecer que sua determinação experimental pressupõe que as variações de temperatura induzem efeitos puramente cinéticos, ou seja, alterações apenas nas constantes de velocidade das etapas de reação elementares.^{2,40} Na prática, vários fatores influenciam a densidade de corrente medida experimentalmente, incluindo o potencial aplicado, a presença de várias espécies na superfície do eletrodo e processos que podem diminuir a área da superfície eletroquimicamente ativa (por exemplo adsorção de intermediários de reação, ânions e formação de óxido).^{2,40} Portanto, é imperativo considerar esses fatores, juntamente

com as condições experimentais e a metodologia, ao interpretar os valores de E_{app} e sua correlação com os processos de superfície. Alguns autores sugeriram o uso da varredura na direção negativa, que envolve ir de potenciais altos para baixos durante a voltametria de varredura linear, como uma abordagem para atenuar os problemas de envenenamento da superfície e garantir o controle sobre as condições iniciais da superfície do eletrodo, ou seja, começando com uma superfície livre de espécies carbonáceas adsorvidas.²

Para facilitar comparações significativas, a uniformidade das condições iniciais em todos os experimentos de CV foi garantida pelo *flame annealing* do eletrodo e sua imersão no eletrólito em um potencial aplicado controlado de 0,10 V antes de cada medição. Essa prática contribui para que os resultados das varreduras na direção positiva sejam diretamente comparáveis. Notavelmente, os perfis de CV na Figura 21(a) mostram que, em potenciais abaixo de 0,60 V, as diferenças nos valores de densidade de corrente durante as varreduras na direção positiva são insignificantes. Essa observação sugere que as mudanças de temperatura até 35 °C não podem ativar a transferência de elétrons dentro dessa faixa de potencial específica. Conseqüentemente, o cálculo de E_{app} nesses potenciais pode introduzir erros substanciais e pode não representar com precisão nenhuma etapa determinante de velocidade na MEOR. Nesse sentido, para fins comparativos, foram selecionados os valores de densidade de corrente obtidos durante as varreduras nas direções positiva e negativa a 0,60 e 0,70 V para determinar a E_{app} . Durante a varredura na direção positiva, os valores de E_{app} resultantes foram determinados como sendo 23 ± 2 e 46 ± 3 kJ mol⁻¹, enquanto as densidades de corrente da varredura na direção negativa geraram valores para a E_{app} de 37 ± 5 e 58 ± 7 kJ mol⁻¹, respectivamente. O erro para cada valor foi calculado usando o erro padrão dos coeficientes angulares nos gráficos de Arrhenius (Figura 22), que foram determinados por meio de análise de regressão linear. As diferenças entre os valores de E_{app} obtidos na varredura na direção positiva e na direção negativa tem sido relatados anteriormente e são atribuídas ao acúmulo de intermediários que envenenam a superfície do eletrodo.² Deve-se observar que os valores calculados de E_{app} não fornecem uma medida direta da energia de ativação para todo o caminho da reação, mas refletem a influência combinada de várias

etapas que ocorrem simultaneamente nesses potenciais. Esses resultados serão discutidos posteriormente no contexto dos valores de E_{app} determinados pelas CAs.

Figura 22: Gráficos de Arrhenius para: (a,b) varreduras na direção negativa e positiva a 0,60 V durante as CVs; (c,d) varreduras na direção negativa e positiva a 0,70 V durante as CVs; (e,f) correntes tomadas em 5 e 14 s após o salto de potencial a 0,60 V durante a CA; e (g,h,i) correntes tomadas em 5, 14 e 600 s após o salto de potencial a 0,70 V durante a CA. Condições experimentais como na Figura 21.



Fonte: adaptado da referência 125.

Na Figura 21(b-f), são apresentados os perfis cronoamperométricos registrados em potenciais de 0,30 a 0,70 V em diferentes temperaturas. Para todos os potenciais aplicados, exceto 0,70 V, a densidade de corrente se aproxima gradualmente de zero à medida que o tempo avança. Para entender esse comportamento, é essencial considerar as condições iniciais controladas da superfície do eletrodo, obtidas com a aplicação de um potencial de 0,80 V, seguido de um salto de potencial de 0,10 V antes de atingir o potencial desejado. Além

disso, o uso de HClO_4 como eletrólito de suporte permite negligenciar a adsorção de ânions. Consequentemente, o decaimento gradual da densidade de corrente para o zero pode ser atribuído predominantemente ao envenenamento da superfície, principalmente pelo CO_{ad} .^{43,127} Nessa faixa de potencial (0,30 a 0,60 V), a influência da temperatura só aumenta o tempo necessário para que a densidade de corrente atinja o valor zero. Essa observação implica que, até certo ponto, temperaturas mais altas retardam o envenenamento total da superfície. No entanto, sobrepotenciais mais altos são essenciais para superar a energia de ativação da etapa determinante da velocidade e evitar o envenenamento do eletrodo. Esses resultados são consistentes com as observações dos perfis de CV discutidos anteriormente, em que pequenas densidades de corrente e variações mínimas induzidas pela temperatura foram observadas em valores de potencial inferiores a 0,60 V, confirmando ainda mais que a temperatura tem efeito mínimo sobre a cinética da reação associada às espécies de envenenamento da superfície nessa faixa potencial.

O cálculo dos valores de E_{app} na da faixa de potencial entre 0,30 e 0,60 V pode ser tentado usando as densidades de corrente medidas em tempos curtos durante as CAs. Durante esse breve período, a superfície do eletrodo ainda não foi completamente envenenada, resultando em densidades de corrente discerníveis de zero. A determinação de E_{app} dessa maneira resulta em valores que representam uma convolução complexa de vários processos transientes. Esses processos envolvem a adsorção oxidativa e a desidrogenação do metanol, levando, por fim, à formação de CO_{ad} , que apresenta cinética dependente da temperatura e contribui para variações sutis na densidade de corrente. No entanto, confiar em tais cálculos para determinar valores representativos do processo geral nesses potenciais é problemático. Experimentos numéricos revelaram que, durante o transiente, a contribuição de cada etapa da reação para a E_{app} flutua dinamicamente e um aumento na densidade total da corrente não está necessariamente correlacionado com uma diminuição na energia de ativação aparente.⁴⁰ Além disso, a E_{app} pode evoluir com o tempo até que o sistema atinja o estado estacionário. Essa evolução pode, às vezes, resultar em valores negativos, o que pode introduzir grandes erros em sua interpretação.⁴⁰ Consequentemente, relacionar os valores de

E_{app} calculados durante o transiente a etapas específicas do mecanismo de reação, especialmente aquelas que exercem uma influência significativa na velocidade de reação geral, torna-se um grande desafio. Portanto, é aconselhável determinar o E_{app} em condições de estado estacionário para garantir resultados mais confiáveis.

Para ilustrar esse ponto, a Figura 21(g) mostra a progressão temporal dos valores de E_{app} dentro da faixa de potencial de 0,30 a 0,60 V durante o intervalo de tempo em que densidades de corrente diferentes de zero são registradas. Esse gráfico ilustra claramente as variações repentinas nos valores de E_{app} nessas condições, em que um estado estacionário ainda não foi alcançado, mesmo com valores negativos em 0,40 V, conforme demonstrado em experimentos numéricos anteriores.⁴⁰ Em contraste, as densidades de corrente registradas nas CAs a 0,70 V acabam se estabilizando em valores de estado estacionário diferentes de zero em intervalos de tempo prolongados (ver Figura 21(f)). Esse comportamento resulta em um aumento assintótico nos valores de E_{app} ao longo do tempo até que um valor constante seja finalmente alcançado. Para reconciliar os valores de E_{app} obtidos de varreduras na direção positiva durante as CVs a 0,60 e 0,70 V (23 ± 2 e 46 ± 3 kJ mol⁻¹, respectivamente), a E_{app} deve ser determinada 5 s após o salto de potencial. Essa determinação gera valores de E_{app} de 27 ± 3 e 47 ± 6 kJ mol⁻¹, respectivamente. Para as varreduras na direção negativa, que forneceram valores de 37 ± 5 e 58 ± 7 kJ mol⁻¹, a 0,60 e 0,70 V, respectivamente, as densidades de corrente devem ser obtidas 14 s após o salto de potencial durante as CAs, obtendo valores de E_{app} de 36 ± 5 e 58 ± 8 kJ mol⁻¹, respectivamente.

Claramente, esses tempos durante as CAs (5 e 14 s) estão dentro do período de tempo em que E_{app} apresenta comportamento dependente do tempo (ver Figura 21(g,h)). Essa correspondência demonstra que as medidas de CV, mesmo quando as condições iniciais e as direções de varredura são bem controladas e variadas, podem não ser apropriadas para determinar os valores de E_{app} . Por outro lado, quando a E_{app} é determinada a partir das densidades de corrente em 600 segundos, correspondendo ao estado estacionário, obtém-se um valor de 96 ± 11 kJ mol⁻¹. Esse valor está muito próximo do valor de aproximadamente 123 kJ mol⁻¹ determinado como o valor de energia de ativação para a oxidação de CO_{ad} para

CO₂ em uma superfície de Pt(100).⁴² Esse alinhamento sugere que essa etapa da reação específica permanece suficientemente lenta até 0,70 V para atuar como uma etapa limitante de velocidade sem envenenar totalmente a superfície nesse potencial. No entanto, a existência de vias paralelas simultâneas durante a MEOR também influencia a cinética da reação⁴³ e resulta em uma E_{app} menor do que o determinado apenas para a reação de oxidação do CO.

Os resultados experimentais discutidos até aqui fornecem um forte suporte para os resultados numéricos relatados anteriormente usando um sistema modelo,⁴⁰ confirmando que a CA é mais adequada para determinar os valores de E_{app} . Isso enfatiza a confiabilidade e a relevância dos valores de E_{app} determinados em condições de estado estacionário para avaliar a atividade eletrocatalítica intrínseca dos eletrodos. Além disso, no estado estacionário, a velocidade de reação se estabiliza e a concentração dos intermediários da reação permanece constante ao longo do tempo, embora possa apresentar uma dependência da temperatura.³⁷ Consequentemente, as variações na corrente devido aos processos transientes de envenenamento podem ser desconsideradas com segurança em todas as temperaturas. Isso contrasta com os valores de E_{app} determinados em condições transientes, que estão inerentemente sujeitos a flutuações significativas durante o envenenamento da superfície. Por exemplo, os valores mais baixos de E_{app} observados para a MEOR em valores de potencial abaixo de 0,70 V e em condições diferentes do estado não estacionário podem ser interpretados inicialmente como a barreira a ser superada. Entretanto, conduzir a reação além do envenenamento da superfície do eletrodo exige uma quantidade maior de energia. À luz dessas limitações, a interpretação dos valores de E_{app} obtidos a partir de medidas de CVs e em curtos períodos durante CAs pode não ser adequada, especialmente quando o objetivo é extrair informações sobre as etapas da reação que regem a cinética da reação, o que é crucial para o desenvolvimento de materiais com atividade eletrocatalítica aprimorada nos sistemas de conversão de energia.

5.3.2 Cinética dependente da temperatura: Medidas de regime oscilatório

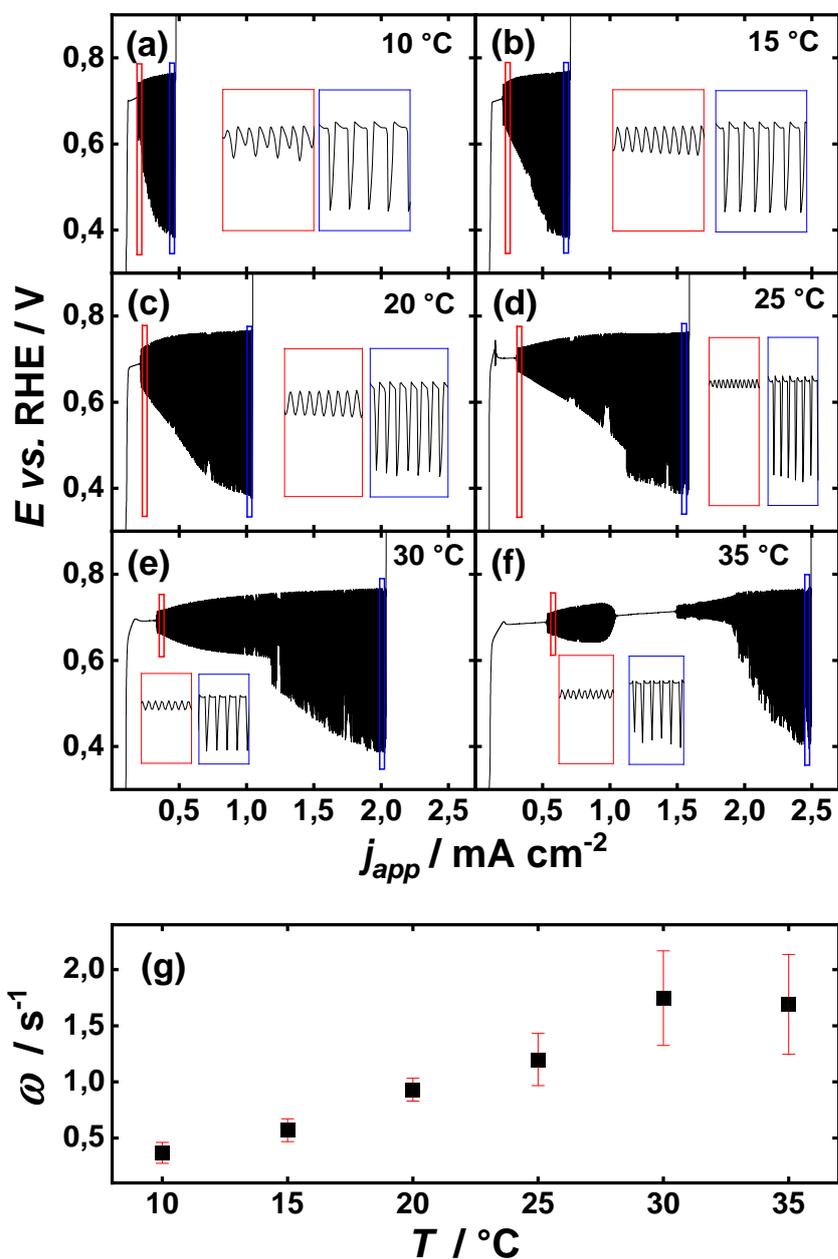
Para investigar de forma abrangente o efeito da temperatura na MEOR e obter uma visão mais detalhada dos processos ocorrendo na superfície, também foi realizada uma avaliação da dinâmica oscilatória em várias temperaturas. A Figura 23(a-f) mostra os perfis galvanodinâmicos, ilustrando o potencial registrado durante as varreduras de corrente, em temperaturas que variam de 10 a 35 °C. Em termos gerais, a densidade de corrente na qual a resposta eletroquímica perde a estabilidade, iniciando a dinâmica oscilatória, aumenta com temperaturas mais altas. O comportamento oscilatório persiste até que uma densidade de corrente crítica seja atingida, fazendo com que o potencial do eletrodo aumente abruptamente além de 1,00 V para manter a densidade de corrente aplicada. Em todas as temperaturas, o início do comportamento oscilatório se manifesta inicialmente como oscilações simples e harmoniosas, caracterizadas por baixa amplitude e alta frequência. Em densidades de corrente aplicadas mais altas, essas oscilações simples evoluem para oscilações de modo misto, que exibem grande amplitude e baixa frequência, intercaladas com modulações menores que ocorrem em torno de 0,73 V (ver as inserções na Figura 23(a-f)).

Conforme já mencionado, as mudanças no potencial registrado geralmente estão ligadas a variações na cobertura da superfície por espécies bloqueadoras. Entretanto, é importante observar que os mecanismos subjacentes às oscilações de modo simples e misto são fundamentalmente diferentes, resultando na existência de dois osciladores distintos. Em primeiro lugar, com discutido anteriormente nas Seção 2.6.1 o oscilador responsável pelas oscilações simples (oscilador 1) é constituído por uma série de processos nos quais um aumento no potencial promove a formação de espécies OH_{ad} , bloqueando posteriormente a superfície do eletrodo. Esse envenenamento da superfície causa um aumento adicional do potencial como parte de um processo autocatalítico para manter a densidade de corrente aplicada. No entanto, quando o potencial atinge um valor crítico, a espécie bloqueadora reage com outras espécies bloqueadoras (por exemplo, CO_{ad}), liberando elétrons e gerando locais de superfície disponíveis para continuar o processo de oxidação. Conseqüentemente, o potencial necessário para sustentar a corrente aplicada diminui. À medida que o potencial

diminui, a superfície começa a envenenar mais uma vez, iniciando todo o processo novamente e resultando nas oscilações simples observadas.^{12,17,37}

Por outro lado, no caso das oscilações de modo misto, como discutido na Seção 4.3.2, a queda do potencial de valores altos para valores mais baixos foi associada a um restabelecimento periódico da concentração de metanol na dupla camada.¹⁵ Isso devido a que essas oscilações são predominantes em tempos prolongados e densidades de corrente aplicadas mais altas, condições em que pode surgir um déficit de metanol na superfície do eletrodo.¹⁵ A disponibilidade reduzida de reagente na superfície resulta em uma diminuição na quantidade de intermediários de reação adsorvidos e, conseqüentemente, em uma diminuição na cobertura total da superfície por espécies de envenenamento. Essa menor cobertura leva a uma diminuição no potencial necessário para sustentar a densidade de corrente aplicada até um valor mínimo no qual a adsorção de metanol é favorecida.¹⁵ Quando a concentração de metanol na superfície do eletrodo é restabelecida, os intermediários da reação são formados, aumentando a cobertura e, conseqüentemente, o potencial do eletrodo. Em potenciais mais altos, ocorrem processos de superfície entre as espécies adsorvidas,³⁷ causando flutuações no potencial, até que ocorra novamente um déficit de metanol, iniciando todo o ciclo mais uma vez. Esses processos constituem o segundo oscilador.

Figura 23: (a-f) Perfis galvanodinâmicos durante a MEOR em Pt(100) em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a uma velocidade de varredura de $2,0 \mu\text{A s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ e diferentes temperaturas (as caixas correspondem a áreas expandidas dentro da janela oscilatória); (g) frequência média das oscilações durante as varreduras galvanodinâmicas em diferentes temperaturas na figura (a-f).



Fonte: adaptado da referência 125.

Com as origens dos dois modos oscilatórios primários durante a MEOR elucidadas, a prevalência de oscilações de modo misto em temperaturas mais baixas (Figura 23(a-f)), na medida em que a 10 °C, as oscilações simples quase desaparecem, sugere que durante o comportamento oscilatório, as vias de oxidação direta envolvendo intermediários de formaldeído, metil formiato ou ácido fórmico tornam-se mais proeminentes em baixas temperaturas. Esse fenômeno pode ser atribuído à energia reduzida disponível para conduzir as reações e à energia de ativação elevada necessária para a oxidação do CO_{ad} em CO_2 . Conseqüentemente, a oxidação do metanol por meio da via do CO_{ad} nessas condições de baixa temperatura pode levar rapidamente ao envenenamento do eletrodo, provocando um aumento no potencial do eletrodo para sustentar a corrente aplicada e uma perda do comportamento oscilatório. No entanto, as vias que envolvem a produção de subprodutos solúveis produzem menos elétrons por molécula de metanol sendo oxidada em comparação com o número de elétrons gerados na produção de CO_2 pela via do CO_{ad} . Essa preferência por essas vias de oxidação em temperaturas mais baixas serve para limitar a sustentabilidade das oscilações em densidades de corrente aplicadas mais altas, resultando na contração da região oscilatória. Em essência, temperaturas mais baixas correspondem a uma faixa mais estreita de comportamento oscilatório.

Por outro lado, à medida que a temperatura aumenta, o surgimento gradual do oscilador 2 em tempos prolongados se torna mais evidente. Por exemplo, a uma temperatura de 35 °C (Figura 23(f)), predominam as oscilações simples, que são separadas por uma janela de comportamento não oscilatório antes da transição para oscilações de modo misto. Isso sugere que, em temperaturas mais altas, os processos que compreendem o oscilador 1 são favorecidos. No entanto, em correntes aplicadas mais altas, o consumo de metanol desempenha um papel fundamental para causar o surgimento de oscilações de modo misto. Além disso, um aumento na temperatura também leva a um aumento na frequência média das oscilações (ω) durante a varredura galvanodinâmica (Figura 23(g)), indicando que as velocidades de envenenamento também aumentam. Esse fenômeno será mais explorado por meio de experimentos realizados em condições galvanostáticas.

Para obter uma compreensão mais profunda da correlação entre o comportamento oscilatório e o mecanismo de reação subjacente, é vantajoso analisar o sistema em condições galvanostáticas. Nessas condições, as alterações no potencial podem ser diretamente correlacionadas com os processos que ocorrem para manter a corrente aplicada constante. Como a região da corrente aplicada onde surge o comportamento oscilatório de forma espontânea varia com a temperatura (Figura 23(a-f)), é necessário avaliar o efeito da temperatura na dinâmica MEOR excluindo a influência da corrente aplicada. Para isso, foi empregado um processo de normalização em relação à cada janela do comportamento oscilatório mostrado na Figura 23(a-f) em cada temperatura.¹²² Conforme apresentado anteriormente, as oscilações simples prevalecem em densidades de corrente aplicada mais baixas, que, durante uma salto de densidade de corrente, evoluem para oscilações de modo misto em intervalos de tempo prolongados. Portanto, para isolar o efeito da temperatura na MEOR, foram realizados experimentos com densidades de corrente normalizadas, denotadas como j_N , a um valor de 0,3, o que corresponde ao início da janela oscilatória. A análise do perfil oscilatório em valores baixos de j_N , ou seja, próximo à bifurcação de Hopf, permite uma avaliação mais controlada dos processos subjacentes às oscilações de modo simples e misto. Isso contrasta com os altos valores de j_N , longe da bifurcação, onde os processos são sobrepostos, dificultando a análise e a obtenção de dados confiáveis sobre a MEOR.

5.3.2.1 Eficiência voltaica em regime oscilatório

A região da série temporal correspondente ao início do comportamento oscilatório em $j_N = 0,3$ é mostrada na Figura 24. Para uma visão completa de toda a série temporal, consulte a Figura A3 nos anexos. Uma avaliação visual inicial revela que, a cada aumento de temperatura de 5 °C, a forma de onda das oscilações é minimamente afetada, afetando principalmente a frequência e a amplitude. Como o potencial máximo alcançado durante as oscilações quase não é afetado pela temperatura, uma diminuição no potencial mínimo durante os ciclos de potencial significa um aumento na amplitude. Esse comportamento característico tem sido associado a uma maior eficiência voltaica em termos do potencial médio (E_{mean}) necessário para atingir uma densidade de corrente aplicada específica.⁴⁴ Em

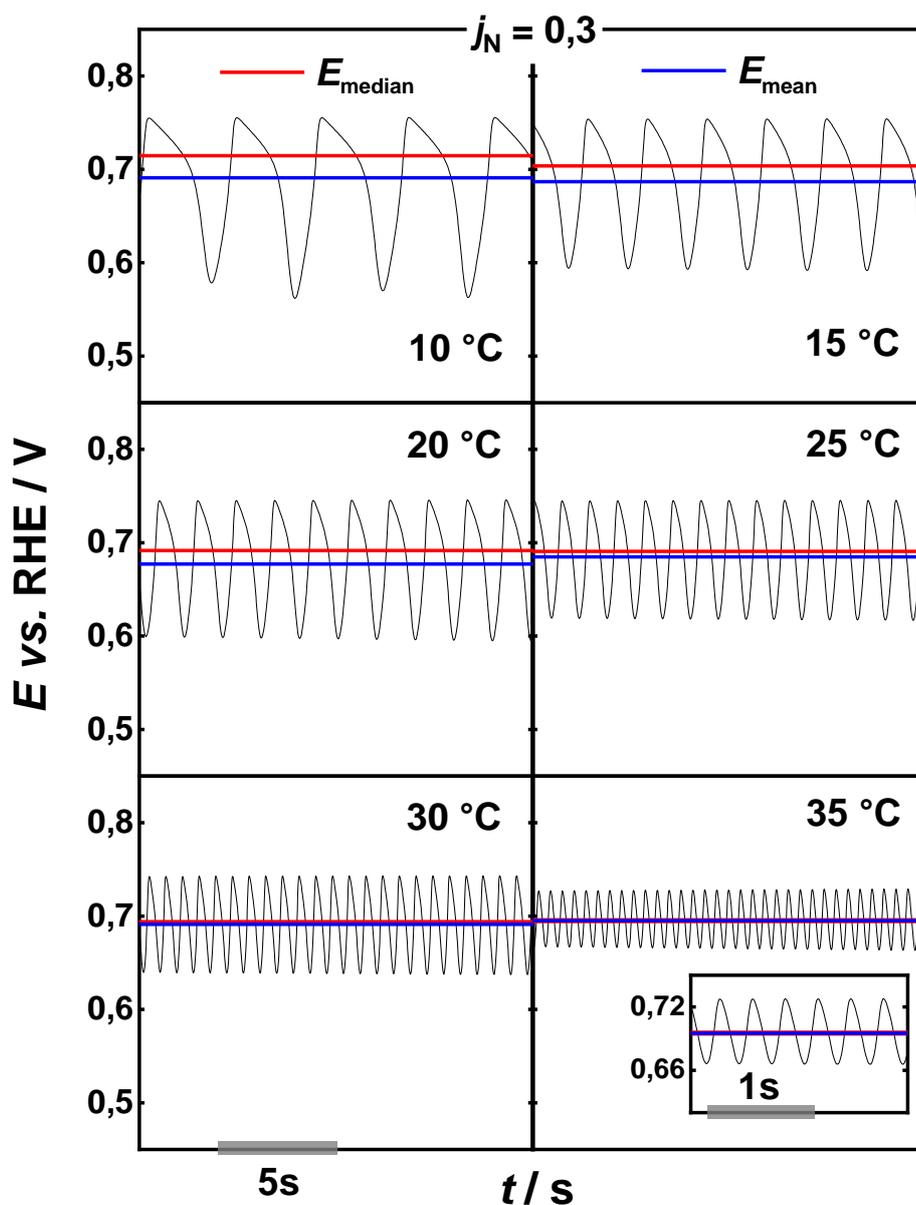
outras palavras, quando o E_{mean} é maior, a eficiência voltaica diminui, enquanto um valor do E_{mean} menor produz uma eficiência voltaica maior. Entretanto, mesmo com a amplitude expandida, os valores de E_{mean} , determinados pela razão entre a área sob a curva e o tempo na mesma janela,⁴⁴ permanecem relativamente inalterados em diferentes temperaturas (indicadas pelas linhas azuis na Figura 24). Essa observação implica que o aumento da amplitude da oscilação não melhora de forma correspondente a eficiência geral do sistema. A ausência de uma dependência discernível de E_{mean} em relação à temperatura, apesar das diferenças de amplitude, pode ser atribuída a um efeito compensatório. À medida que a temperatura diminui, a amplitude expandida coincide com alterações nos padrões de forma de onda, fazendo com que o potencial do eletrodo permaneça em valores mais altos por mais tempo. Embora esse efeito seja quase imperceptível quando observado em intervalos de 5 °C, a mudança fica evidente quando se comparam os perfis a 10 e 35 °C na Figura 24. Aqui, fica evidente que as oscilações se tornam mais simétricas em torno do eixo x à medida que a temperatura aumenta.

A avaliação dos valores de potencial nos quais o eletrodo permanece por mais tempo pode ser realizada de forma eficaz usando o valor mediano (E_{median}) em cada região oscilatória exibida na Figura 24. Como medida estatística, esse valor serve como uma métrica valiosa porque divide com precisão o intervalo de valores de potencial em que o eletrodo passa metade de seu tempo durante as oscilações. Nesse contexto, as linhas vermelhas exibidas na Figura 24 demonstram que o E_{median} é maior que o E_{mean} , especialmente em temperaturas mais baixas, refletindo que o eletrodo permanece mais tempo em potenciais altos. À medida que a temperatura aumenta, o E_{median} diminui progressivamente até que, a 35 °C, o E_{median} e o E_{mean} convergem para o mesmo valor. Para levar em conta a amplitude variável em diferentes temperaturas e isolar os efeitos dependentes da temperatura em E_{median} , foi empregado um procedimento de normalização. O valor da mediana normalizada, \bar{E}_{median} , foi calculada usando a Equação 76,

$$\bar{E}_{median} = \frac{E_{median} - E_{min}}{E_{max} - E_{min}} \quad \text{Eq. 76}$$

em que E_{max} denota o potencial mínimo alcançado durante as oscilações e E_{min} representa o potencial máximo alcançado durante os mesmos ciclos oscilatórios.

Figura 24: Séries temporais do potencial correspondente ao início do comportamento oscilatório durante a MEOR em Pt(100) em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a uma densidade de corrente normalizada aplicada, j_N , de 0,3 e temperaturas diferentes. O valor de $j_N = 0,3$ corresponde a $0,27 \text{ mA cm}^{-2}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,36 \text{ mA cm}^{-2}$ ($15 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,46 \text{ mA cm}^{-2}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,69 \text{ mA cm}^{-2}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,84 \text{ mA cm}^{-2}$ ($30 \text{ }^\circ\text{C}$) e $1,12 \text{ mA cm}^{-2}$ ($35 \text{ }^\circ\text{C}$). As linhas vermelha e azul correspondem ao potencial mediano e médio durante a janela oscilatória, respectivamente.



Fonte: adaptado da referência 125.

Após o processo de normalização, o \bar{E}_{median} apresenta uma tendência consistente de diminuição progressiva com o aumento da temperatura. Uma vez que o E_{mean} é normalizado de forma semelhante, ambos valores convergem para um valor próximo a 0,5, resultando em uma proporção de 1 entre os dois valores (para obter detalhes, consulte a Figura A4 nos anexos). Isso significa que, em temperaturas mais altas, o tempo em que o potencial do eletrodo permanece em valores mais altos é igual ao tempo em que o potencial do eletrodo permanece em valores mais baixos, resultando em oscilações mais simétricas. Essa observação ressalta que o potencial mínimo atingido durante as oscilações não pode ser diretamente vinculado, *a priori*, ao E_{mean} . Especificamente, a suposição de que os mínimos mais baixos são indicativos de menor E_{mean} e, subsequentemente, correlacionam-se à eficiência do sistema não é verdadeira. Para oscilações assimétricas em que o E_{median} excede o E_{mean} , é fundamental considerar as características da forma de onda. Consequentemente, o cálculo de E_{mean} deve ser aplicado de forma consistente para avaliar a eficiência do sistema. Por outro lado, tanto nos casos de oscilações simétricas ($E_{median} = E_{mean}$), em que o potencial máximo permanece relativamente constante, quanto nos casos de oscilações assimétricas, em que o potencial permanece predominantemente em regiões de potencial mais baixo ($E_{median} < E_{mean}$), como no caso da FAEOR,^{26,27,41} os valores mínimos mais baixos alcançados durante as oscilações podem, de fato, ser associados ao E_{mean} e, consequentemente, à eficiência voltaica geral. A próxima seção discutirá a origem dos processos responsáveis pela alteração da forma de onda das oscilações simples na Figura 24, em alinhamento com o impacto da temperatura nas vias de reação.

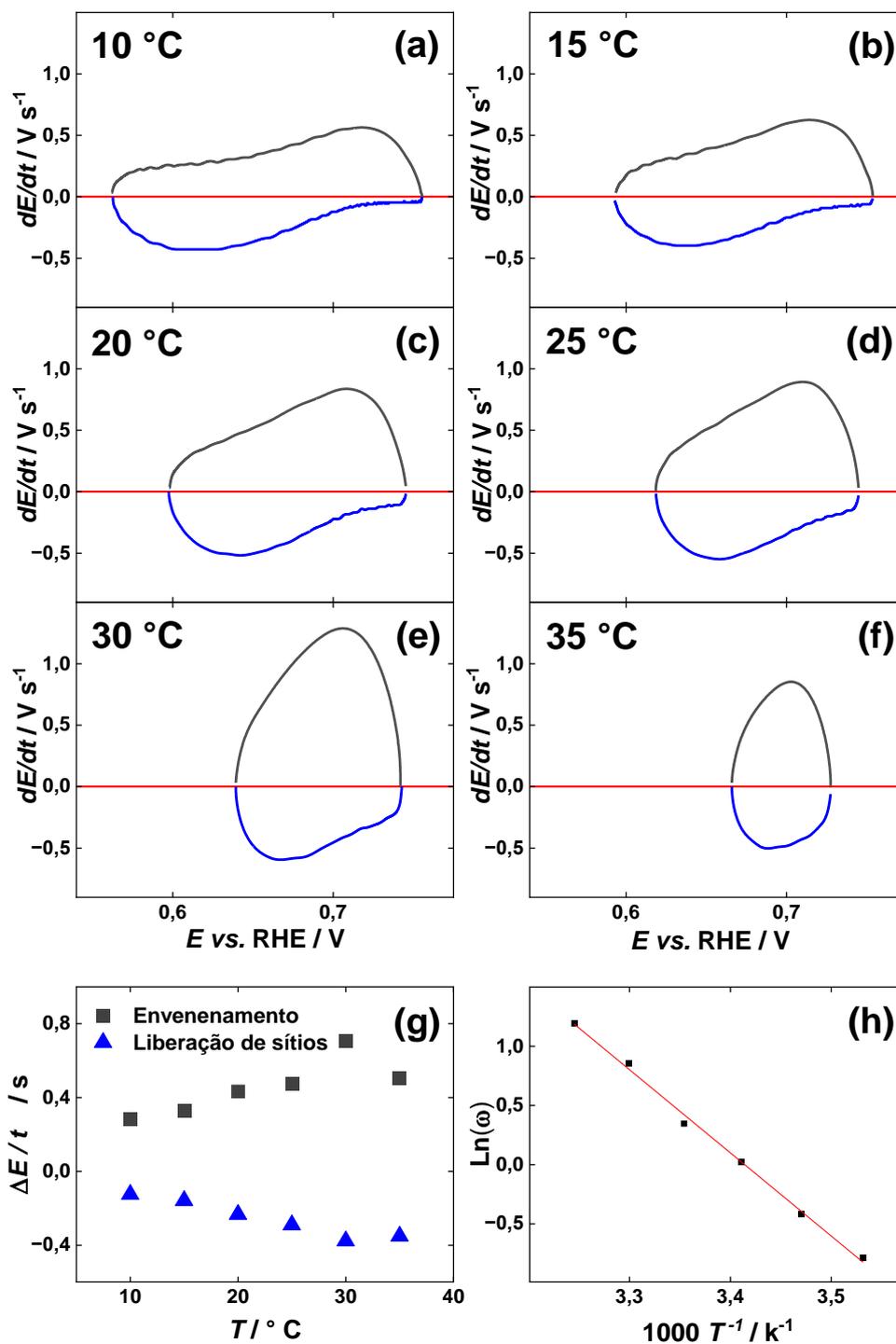
5.3.2.2 Comportamento a curto prazo: Oscilações simples

Conforme mencionado anteriormente, as alterações no potencial do eletrodo estão intrinsecamente relacionadas às variações na cobertura total das espécies que bloqueiam a superfície. Especificamente, um aumento no potencial corresponde a um aumento na cobertura total do eletrodo, enquanto uma diminuição indica a liberação de sítios ativos.³⁷ Do ponto de vista do E_{mean} , pode-se inferir que a cobertura total média da superfície do eletrodo permanece praticamente constante durante as mudanças de temperatura, pelo menos durante a ocorrência dos processos que geram oscilações simples. No entanto, é essencial mencionar que as proporções relativas das várias espécies na superfície do eletrodo podem mudar em diferentes temperaturas. Isso pode influenciar as velocidades dos diferentes processos de envenenamento e liberação de sítios, afetando a forma de onda e, conseqüentemente, o E_{median} das oscilações. Para aprofundar a análise dos processos subjacentes às oscilações, em particular aqueles que levam ao surgimento de oscilações simples, pode-se estudar suas velocidades, que são dadas pela derivada do potencial em relação ao tempo (dE/dt).^{44,128} Explicitamente, a região em que $dE/dt > 0$ é indicativa da velocidade de envenenamento, enquanto $dE/dt < 0$ está ligada à velocidade de liberação de sítios. Essa derivada, portanto, fornece uma visão mais detalhada da cinética na qual os processos que causam as oscilações se desenvolvem.

A Figura 25(a-f) apresenta as derivadas calculadas a partir dos perfis oscilatórios da Figura 24 para um único período de oscilação em cada temperatura. Como seria de se esperar de acordo com o comportamento de Arrhenius, um aumento na temperatura deve levar a uma aceleração de todas as etapas da reação devido à maior entrada de energia. Essa tendência é de fato observada na faixa de temperatura de 10 a 30 °C, conforme evidenciado pela magnitude crescente do valor máximo da derivada e da velocidade global de envenenamento e liberação de sítios mostrada na Figura 25(g). Para quantificar a velocidade global de envenenamento, esses valores foram determinados calculando-se a razão entre a amplitude das oscilações, ΔE_{osc} ($\Delta E_{osc} = E_{max} - E_{min}$), e o tempo necessário para o eletrodo fazer a transição do potencial mínimo para o máximo durante as oscilações (Δt_{max})

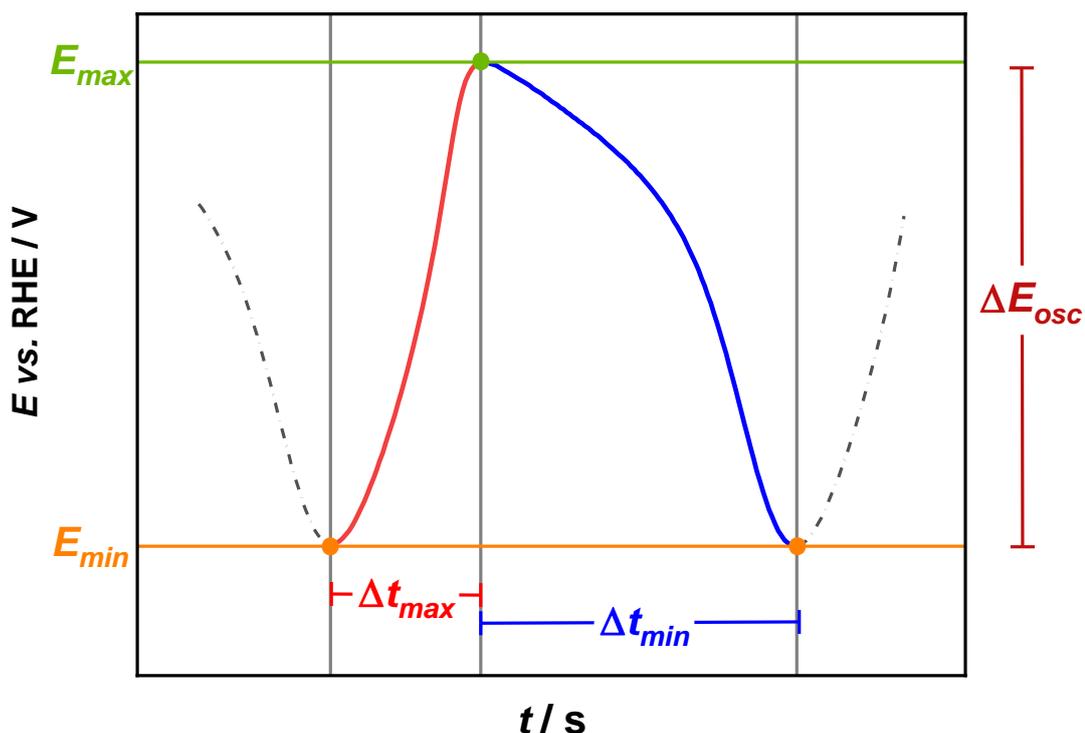
(para obter detalhes, consulte a Figura 26). Da mesma forma, para a velocidade global de liberação de sítios, a amplitude corresponde a $E_{min} - E_{max}$, e o tempo corresponde à duração necessária para que o eletrodo retorne do potencial máximo para o mínimo (Δt_{min}). Na faixa de temperatura de 10 a 30 °C, a Figura 25(a-e) não ilustra apenas um aumento na magnitude das derivadas, mas também demonstra que temperaturas mais altas afetam o formato das curvas. Especificamente, em temperaturas mais baixas, as curvas dE/dt vs. E parecem ser uma convolução de processos distintos ocorrendo a velocidades diferentes em uma janela de potencial estendida. Com o aumento da temperatura, o pico da curva se desloca para valores de potencial mais altos, e as formas da curva evoluem para uma forma de único pico, o que significa uma influência predominante de processos em uma janela de potencial mais estreita. Em essência, isso significa que as velocidades dos processos em diferentes faixas de potencial são afetadas de forma distinta pelas mudanças de temperatura, de modo que, apesar de uma aceleração geral, a contribuição dos processos que ocorrem em baixos potenciais para a cinética oscilatória parece ser suprimida com o aumento da temperatura.

Figura 25: (a-f) Perfis dE/dt correspondentes a um único ciclo de oscilação para a série temporal galvanostática da Figura 24; (g) velocidade global dos processos de envenenamento e de liberação de sítios; (h) gráfico $\ln \omega$ vs. $1/T$ para oscilações na Figura 24.



Fonte: adaptado da referência 125.

Figura 26: Representação esquemática de ΔE_{osc} , Δt_{max} e Δt_{min} durante as oscilações de potencial.



Fonte: adaptado da referência 125.

Concentrando-se na parte negativa das curvas dE/dt vs. E , que corresponde à velocidade dos processos de liberação de sítios, por exemplo, a 10 °C, a velocidade máxima é observada em torno de 0,61 V. De acordo com a Figura 5, as etapas dentro do mecanismo de reação responsável pela liberação de sítios ativos envolvem principalmente as etapas relacionadas à formação de produtos (r_{2b} , r_{5d} , r_{5a} , r_{-6a} , r_{8a} , e r_{6c}). Vale a pena observar que, embora as etapas de reação r_{3a} e r_{7a} também liberam sítios ativos quando ocorrem, essas requerem sítios vicinais adicionais para que prossigam (para uma discussão detalhada do mecanismo de reação, ver a Seção 2.2). Entre as etapas de formação de produtos, aquelas que são cineticamente mais favoráveis, ou seja, aquelas que podem ocorrer em valores de potencial mais baixos, estão associadas à formação de subprodutos solúveis como formaldeído, metil formiato e ácido fórmico (r_{2b} , r_{5d} , e r_{5a}). Esses resultados sugerem que, em temperaturas mais baixas, as vias de reação que levam à formação desses subprodutos (vias de reação direta) são favorecidas em relação à via de reação que envolve o CO_{ad} . É importante esclarecer que a formação de espécies de CO_{ad} é quase inevitável, e uma fração

da superfície é sempre parcialmente ocupada por esse intermediário. Portanto, durante um ciclo oscilatório em condições de baixa temperatura, o potencial permanece elevado por mais tempo para promover a oxidação das espécies de CO_{ad} , que ocorre mais lentamente. Conseqüentemente, há uma diminuição mais lenta do potencial durante as oscilações devido à baixa velocidade de liberação de sítios, resultando em um valor do E_{median} mais alto, conforme mostrado anteriormente. No entanto, quando uma fração dos sítios da superfície se torna disponível, a cobertura total e, conseqüentemente, o potencial do eletrodo, diminui. Nesse ponto, a oxidação do metanol ocorre em velocidades mais altas, principalmente por meio de vias de reação direta, resultando em uma derivada negativa mais pronunciada em potenciais mais baixos. Como as vias diretas são favorecidas, mais sítios ativos são liberados do que se a reação ocorresse via CO_{ad} , levando a uma cobertura temporal da superfície menor. Isso resulta em um E_{min} menor e em uma amplitude maior durante o comportamento oscilatório. Isso é particularmente significativo porque o sistema prefere de forma autônoma as vias de reação direta para evitar o envenenamento do eletrodo, ressaltando a vantagem de trabalhar em condições oscilatórias.^{44,121,128}

Quando a temperatura aumenta para 35 °C, há uma diferença da tendência observada no intervalo entre 10 e 30 °C, e a magnitude da derivada não aumenta mais (Figura 25(a-f)). Essa observação é consistente com o comportamento das velocidades globais dos processos de envenenamento e de liberação de sítios, em que a velocidade máxima é observada a 30 °C (Figura 25(g)). No entanto, a Figura 25(f) mostra que, apesar disso, a mudança de forma na curva com o aumento da temperatura, deslocando o máximo e estreitando a curva para potenciais mais altos, ainda é mantida. A janela de potencial alta e estreita na qual esses processos ocorrem sugere que a etapa de maior demanda de energia, que envolve as espécies CO_{ad} e OH_{ad} (etapa de reação r_{6c}), governa predominantemente os processos de liberação de sítios, enquanto sua formação provavelmente domina o envenenamento da superfície do eletrodo, moldando assim a curva dE/dt vs. E a 35 °C. Isso também explica a diminuição da magnitude das taxas dos processos de envenenamento e de liberação de sítios, dada a energia de ativação mais alta e a cinética mais lenta da etapa de reação r_{6c} em comparação com as

vias diretas.^{36,37} Tendo identificado os processos que ocorrem nos dois extremos da faixa de temperatura, pode-se deduzir que as mudanças nas formas das curvas durante a transição de temperaturas baixas para altas correspondem a ambos os processos, abrangendo a formação de subprodutos juntamente com a produção de CO₂.

A diminuição da amplitude das oscilações com o aumento da temperatura pode ser atribuída à maior velocidade de formação de CO_{ad}, o que leva ao re-envenenamento da superfície antes que o potencial tenha a chance de diminuir para valores mais baixos. Além disso, a formação de espécies de OH_{ad}, que ocorre principalmente em sobrepotenciais mais altos, deve ser favorecida para oxidar o CO_{ad}. Isso, por sua vez, impede que o potencial do eletrodo diminua para valores mais baixos, resultando na redução observada na amplitude. Isso se alinha com nossa discussão anterior, na qual foi destacado que temperaturas elevadas não aumentam significativamente a formação de espécies de OH_{ad} na superfície de Pt(100).¹²⁶ No entanto, embora temperaturas elevadas promovam a formação de CO_{ad} e valores de potencial mais altos facilitem a formação de OH_{ad}, o valor do E_{mean} , que está diretamente ligado à cobertura total média, não é afetado significativamente. Isso implica que a fração de sítios ativos ocupados por intermediários envolvidos nas vias de oxidação direta, as vias de reação que levam à formação de subprodutos, deve diminuir, dificultando essas vias de reação. Consequentemente, pode-se estabelecer que, em temperaturas mais baixas, as vias de reação direta são favorecidas, com seus intermediários fazendo uma contribuição substancial para a cobertura total da superfície. Por outro lado, à medida que a temperatura aumenta, essas vias de reação parecem ser suprimidas e perdem importância, enquanto a via de oxidação indireta, por meio do intermediário CO_{ad}, torna-se o processo dominante que rege a cinética da reação. Esse comportamento sugere que o sistema seleciona de forma autônoma as vias de oxidação para evitar o envenenamento completo da superfície do eletrodo. Esse mecanismo lembra o controle cinético e termodinâmico, que rege a cinética da reação em baixas e altas temperaturas, respectivamente.

As mudanças nos processos que contribuem para o comportamento oscilatório nas diferentes temperaturas levam a uma redução tanto no Δt_{max} quanto no Δt_{min} (Figura A5).

Assim, o aumento da temperatura resulta em uma notável redução de sete vezes no período de oscilação e um aumento subsequente na frequência das oscilações de potencial. Isso implica que temperaturas mais altas levam a mais ciclos de autolimpeza na superfície do eletrodo, em que a autolimpeza compreende um ciclo completo de processos de envenenamento e liberação de sítios. De acordo com Koros,¹²⁹ esses processos podem ser comparados a uma série de explosões de reações autocatalíticas que ocorrem em uma determinada frequência, tratando efetivamente todo o processo como uma reação monomolecular caracterizada por uma constante de velocidade equivalente à frequência de oscilação (ω).¹²⁹ Conseqüentemente, o gráfico de $\ln \omega$ vs. a $1/T$ na Figura 25(h) permite determinar a energia de ativação para o comportamento oscilatório (E_{osc}), que equivale a $58 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esse valor significa a sensibilidade de ω às variações de temperatura, com seu valor positivo indicando que a frequência de oscilação aumenta em temperaturas mais altas, pelo menos dentro da faixa de temperatura estudada. Foi proposto que um aumento nas taxas de reação das etapas dentro do ciclo de retroalimentação positivo (processos que envenenam a superfície com espécies bloqueadoras) levar a um aumento na frequência oscilatória, enquanto um aumento nas taxas de reação das etapas dentro do ciclo de retroalimentação negativo (processos que liberam sítios de superfície) diminui a frequência.¹³⁰ Isso se alinha com o aumento observado na frequência das oscilações com a temperatura e o valor positivo de E_{osc} . Isso ocorre porque o aumento da temperatura melhora predominantemente a cinética do envenenamento da superfície (ciclo de retroalimentação negativo) em relação à cinética da liberação de sítios ativos (ciclo de retroalimentação positivo), o que é apoiado pela inclinação mais acentuada de $\Delta E/t_{max}$ (processo de envenenamento) em comparação com $\Delta E/t_{min}$ (processo de liberação de sítios) em função da temperatura na Figura 25(g).

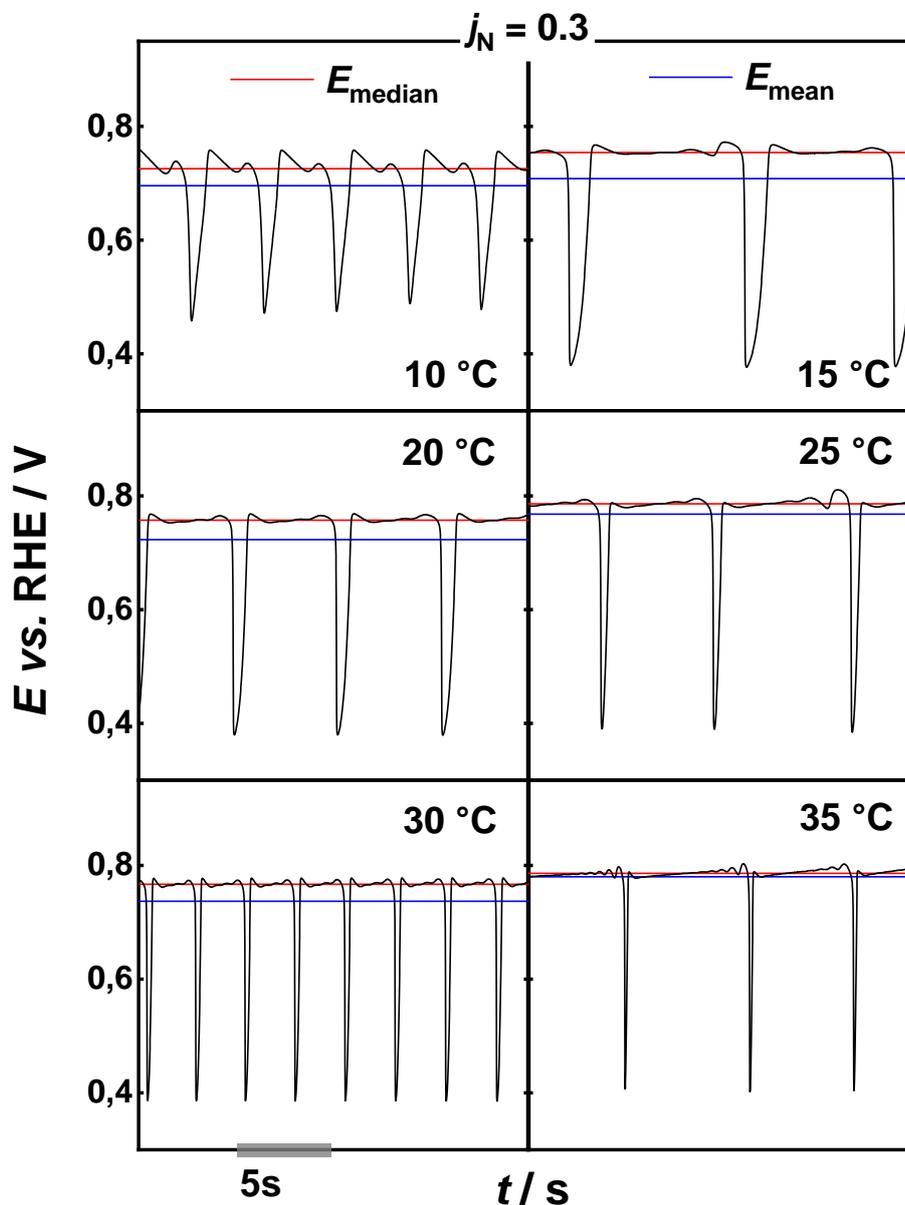
É importante observar que os aumentos na frequência não devem ser diretamente vinculados a um aumento proporcional nas velocidades de etapas de reações individuais que constituem os ciclos de retroalimentação que conduzem essas oscilações. Isso ocorre porque, durante as oscilações, as etapas de reação podem contribuir de forma diferente para as variações na frequência, mesmo em algumas reações, como a da FAEOR, algumas etapas de

reação podem gerar o efeito oposto de reduzir a frequência de oscilação à medida que a temperatura aumenta. Esse fenômeno é chamado de equilíbrio antagônico de reações opostas.¹³¹ Esse equilíbrio pode dar origem a situações em que a E_{osc} é igual a zero ($E_{osc} = 0$), significando fenômenos de compensação em que a frequência permanece relativamente inalterada apesar das variações de temperatura. Como alternativa, a E_{osc} pode assumir valores negativos ($E_{osc} < 0$), indicando fenômenos de sobrecompensação, em que os processos oscilatórios ficam mais lentos à medida que a temperatura aumenta.⁴¹ Portanto, para discernir a influência da velocidade de cada etapa elementar na mudança de frequência causada pelo aumento da temperatura e sua contribuição para o valor total da E_{osc} , abordagens numéricas, como a modelagem microcinética discutida no Capítulo 2, podem ser muito úteis.⁴¹

5.3.2.3 Comportamento a longo prazo: Oscilações de modo misto

Durante períodos prolongados em um experimento galvanostático, as oscilações simples passam gradualmente para oscilações de modo misto. Conforme mencionado anteriormente, a queda para valores baixos de potencial (em torno de 0,40 V) foi associada a um restabelecimento cíclico da concentração de metanol na superfície do eletrodo,¹⁵ enquanto as flutuações de potencial em torno de 0,77 V podem ser associadas a mudanças na cobertura de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo.³⁷ A Figura 27 mostra a seção final do comportamento oscilatório da série temporal apresentada nas Figuras 24 e A3 em $j_N = 0,3$, onde essas oscilações de modo misto ocorrem predominantemente. Em contraste com as oscilações simples observadas no início da série temporal, que apresentam uma tendência clara nas mudanças de amplitude, frequência e forma de onda (Figura 24), as oscilações de modo misto exibem amplitude quase constante e nenhuma tendência clara na frequência de oscilação em diferentes temperaturas. Entretanto, duas tendências principais nas características das oscilações tornam-se aparentes com o aumento da temperatura. Primeiro, a região em que o potencial cai para cerca de 0,40 V torna-se mais estreita e, segundo, as flutuações no potencial em torno de 0,73 V diminuem em magnitude com o aumento da temperatura (Figura 27).

Figura 27: Séries temporais do potencial correspondente ao fim do comportamento oscilatório durante a MEOR em Pt(100) em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a uma densidade de corrente normalizada aplicada, j_N , de 0,3 e temperaturas diferentes. O valor de $j_N = 0,3$ corresponde a $0,27 \text{ mA cm}^{-2}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,36 \text{ mA cm}^{-2}$ ($15 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,46 \text{ mA cm}^{-2}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,69 \text{ mA cm}^{-2}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,84 \text{ mA cm}^{-2}$ ($30 \text{ }^\circ\text{C}$) e $1,12 \text{ mA cm}^{-2}$ ($35 \text{ }^\circ\text{C}$). As linhas vermelha e azul correspondem ao potencial mediano e médio durante a janela oscilatória, respectivamente.

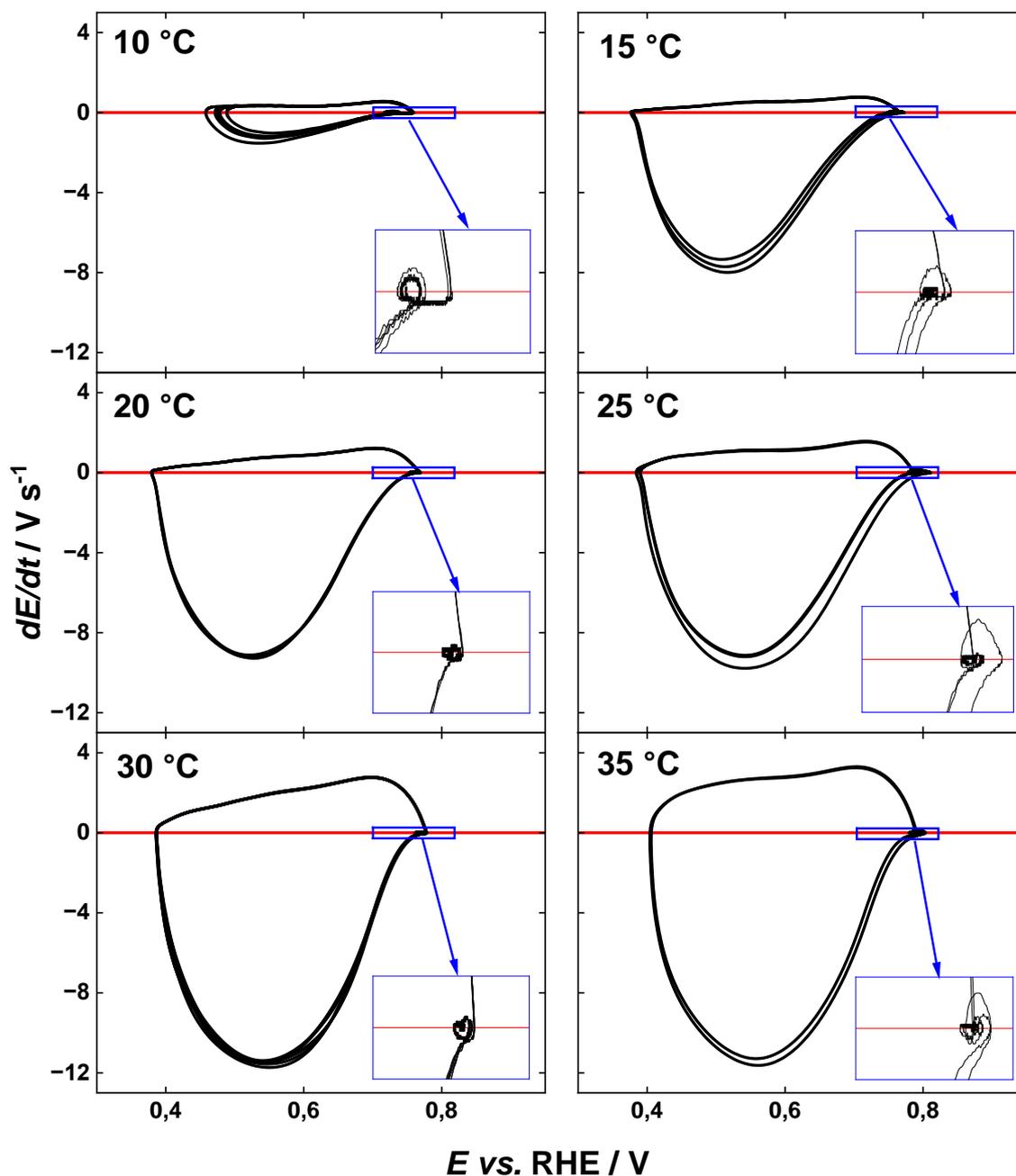


Fonte: adaptado da referência 125.

No primeiro caso, o estreitamento da queda de potencial, o que significa um tempo mais curto durante o qual o eletrodo permanece em um potencial baixo, pode ser atribuído ao aumento da velocidade do ciclo de restabelecimento da concentração de metanol. Essa

observação é apoiada pelo aumento da magnitude das curvas dE/dt vs. E na Figura 28, tanto para valores negativos quanto positivos, correspondentes aos processos de liberação e envenenamento dos sítios ativos, respectivamente. Essas tendências fornecem evidências da velocidade aprimorada desses processos com o aumento da temperatura. Como o restabelecimento do metanol faz com que o potencial do eletrodo se mova em uma ampla janela de potencial, o gráfico da derivada exibe uma forma de banda larga (Figura 28). Concentrando-se na parte negativa da curva, uma tendência semelhante à observada nas derivadas dos padrões oscilatórios em tempos mais curtos (Figura 25(a-f)) torna-se aparente, com o máximo da curva deslocando-se para valores de potencial mais altos à medida que a temperatura aumenta. Isso indica que, conforme discutido anteriormente, o aumento da temperatura favorece a via de reação através do intermediário CO_{ad} (r_{6c}), que exige um maior sobrepotencial para ocorrer. No ponto em que o eletrodo atinge seu potencial mais baixo, espera-se uma redução significativa na cobertura da superfície do eletrodo por espécies bloqueadoras. Portanto, no caso da parte positiva das curvas dE/dt vs. E na Figura 28, os processos responsáveis pelo aumento do potencial do eletrodo nessa etapa podem ser associados à adsorção de metanol e às etapas subsequentes que exigem mais sítios ativos para a formação de intermediários de reação. Portanto, as velocidades aumentadas dessas diferentes etapas contribuem para a forma de vários picos observada nas curvas $dE/dt > 0$, juntamente com sua magnitude aumentada em temperaturas mais altas.

Figura 28: (a-f) Perfis dE/dt correspondentes ao comportamento oscilatório da Figura 27.



Fonte: adaptado da referência 125.

Com relação às flutuações de potencial em torno de 0,73 V, a Figura 27 revela que, a 10 °C, a amplitude das modulações de potencial é a mais alta. Esse comportamento é esperado porque, em temperaturas mais baixas, a formação de subprodutos da reação é favorecida, o que pode influenciar a velocidade de formação e consumo de espécies de CO_{ad} ,

particularmente a via de oxidação direta pelo intermediário metil formiato, causando essas variações de potencial, como mostrado pela modelagem microcinética.³⁷ À medida que a temperatura aumenta, as velocidades de envenenamento e liberação de sítios, causadas por espécies adsorvidas, aceleram até o ponto em que essas velocidade quase se equilibram, resultando na diminuição da amplitude das modulações em torno de 0,73 V. No entanto, em torno do ciclo de restabelecimento do metanol, pouco antes de o potencial do eletrodo cair e logo depois de subir novamente, o déficit e o restabelecimento subsequente da concentração de metanol alteram a velocidade de formação de CO_{ad} . Isso leva a um desacoplamento das velocidades dos processos de envenenamento e de liberação de sítios, revelando as ondulações de potencial em torno do ciclo de restabelecimento do metanol. No entanto, elas se tornam menos pronunciadas no meio das oscilações de modo misto, pois as taxas tendem a se equilibrar.

Os dois fenômenos juntos, o aumento da velocidade de restabelecimento da concentração de metanol e favorecimento da via de oxidação pelo intermediário CO_{ad} com o aumento da temperatura, levam a um aumento na cobertura média do eletrodo durante as oscilações, resultando em valores do E_{mean} e E_{median} mais altos à medida que a temperatura aumenta. É importante observar que esse aumento no potencial do eletrodo, necessário para manter a corrente aplicada, poderia se correlacionar com uma diminuição na eficiência voltaica em temperaturas mais altas. Portanto, para aumentar a eficiência voltaica da MEOR em condições oscilatórias, favorecendo a formação do produto mais oxidado (CO_2), a transferência de massa deve ser aprimorada, evitando gradientes de concentração que levam à supressão das oscilações de modo misto, apesar de sua maior amplitude. Essas descobertas oferecem informações valiosas sobre a compreensão do efeito da temperatura na MEOR, o que é particularmente importante para otimizar a temperatura de operação das DMFCs.

5.2**Conclusões parciais**

A influência da temperatura na cinética da reação de eletro-oxidação do metanol em Pt(100) foi investigada de forma abrangente, englobando regimes convencionais e oscilatórios. Nosso estudo ressalta notavelmente as limitações da CV na determinação da E_{app} , demonstrando que as medidas cronoamperométricas em condições de estado estacionário fornecem uma abordagem mais confiável para determinar esse parâmetro cinético crítico. Isso estabelece uma conexão sólida entre a atividade eletrocatalítica dos eletrodos e os valores da E_{app} . Em nossa pesquisa sobre as vias de reação que regem a MEOR, observa-se claramente uma mudança dependente da temperatura na predominância de vias de oxidação específicas. Em temperaturas mais baixas, as vias de oxidação direta, provavelmente envolvendo os intermediários metil formiato, formaldeído ou ácido fórmico, afetam significativamente a eletro-oxidação do metanol. À medida que a temperatura aumenta, essas vias perdem progressivamente sua relevância, cedendo o domínio para a via através do intermediário CO_{ad} , tornando-se particularmente a via de reação primária. Essa mudança induzida pela temperatura é atribuída principalmente à energia reduzida disponível para conduzir as reações em temperaturas mais baixas e à alta energia de ativação necessária para a oxidação do CO_{ad} em CO_2 . Esse fenômeno se assemelha a um mecanismo análogo ao controle cinético e termodinâmico, que opera em baixas e altas temperaturas, respectivamente, para evitar o envenenamento completo da superfície do eletrodo.

Por meio de medidas em regime oscilatório, a suposição comum que associa mínimos de oscilação mais baixos a um potencial médio mais baixo, presumindo uma maior eficiência voltaica do sistema, é questionada. Em curtos períodos de tempo durante o comportamento oscilatório, o potencial médio e, conseqüentemente, a eficiência voltaica permanecem quase constantes, apesar das variações de temperatura. Essa observação é atribuída a mudanças na proporção de cobertura dos intermediários da reação, resultando em efeitos compensatórios entre a amplitude e a forma de onda das oscilações de potencial. Entretanto, durante o comportamento oscilatório a longo prazo, quando os fenômenos de transferência de massa começam a desempenhar um papel significativo, o aumento da temperatura leva a um

potencial médio mais alto devido a uma maior cobertura da superfície do eletrodo, o que, por sua vez, leva a uma diminuição da eficiência voltaica. Para favorecer a formação do produto mais oxidado e, ao mesmo tempo, manter o potencial médio constante, torna-se necessário operar em temperaturas mais altas, atenuando os gradientes de concentração para suprimir a ocorrência de oscilações de modo misto, mesmo que essas oscilações tenham mínimos temporais mais baixos no potencial durante esse comportamento dinâmico. Em resumo, nosso estudo fornece informações valiosas sobre a dinâmica dependente da temperatura da MEOR e elucida como as variações de temperatura afetam as etapas subjacentes do mecanismo de reação.

Capítulo 6:

Conclusões gerais

De uma perspectiva geral, nesta tese, integramos abordagens teóricas e experimentais para obter informações que contribuam para a compreensão do mecanismo de reação MEOR e como as vias de reação são afetadas por diferentes condições experimentais. Em experimentos computacionais e laboratoriais, a resposta do regime oscilatório foi destacada como uma ferramenta mais sensível e confiável para avaliar o mecanismo de reação e estudar os processos na superfície do eletrodo em comparação com a resposta obtida em regimes convencionais. A seguir se destaca as principais conclusões obtidas ao longo deste trabalho.

Um modelo microcinético para a MEOR em eletrodos de platina policristalina em meio ácido foi proposto e validado por meio da comparação com dados experimentais obtidos em diferentes condições. A concordância quase quantitativa entre os experimentos e as simulações em diferentes condições, com o mesmo conjunto otimizado de parâmetros cinéticos, incluindo o comportamento caótico, fornece importantes evidências cinéticas do mecanismo de MEOR. A análise de sensibilidade do modelo microcinético proposta permitiu identificar as principais espécies envolvidas na dinâmica oscilatória e mostrou que, nessas condições, a via de reação através do ácido fórmico não contribui significativamente para o perfil oscilatório e pode ser negligenciada no modelo. Além disso, foi possível identificar que as espécies OH_{ad} e CO_{ad} estão envolvidas principalmente na origem das oscilações, enquanto as espécies que afetam a velocidade de formação/consumo do último causam as modulações nas oscilações de modo misto.

Embora a análise de sensibilidade tenha sido aplicada em experimentos em regime oscilatório, essa análise pode ser estendida a qualquer sistema por meio da abordagem microcinética. Isso possibilita a determinação da influência dos parâmetros cinéticos, associados a etapas de reação individuais, sobre a resposta cinética global de uma reação química. Essa análise permite classificar as etapas individuais da reação de acordo com seu impacto sobre a dinâmica global, restringindo assim o mecanismo de reação às principais etapas envolvidas. Portanto, a modelagem microcinética, juntamente com a análise do modelo, demonstrou ser relevante para a investigação do mecanismo de reação e determinar

as etapas chave na cinética da reação. Isso fornece a base para o desenvolvimento racional de catalisadores e a otimização das condições de reação.

Por outro lado, foi demonstrado que a taxa de fluxo de gás superficial pode influenciar a resposta eletroquímica em condições de regime oscilatório obtida em eléctrodos monocristalinos na configuração de menisco suspenso. Essa influência foi atribuída a fenômenos de transferência de massa próximos à superfície do eletrodo, causados por movimentos sutis na solução presente no menisco suspenso. A partir desses resultados, propõe-se que a ocorrência de oscilações de modo misto deve-se ao restabelecimento cíclico da concentração de metanol próximo à superfície do eletrodo, sendo o potencial mínimo atingido durante as oscilações correlacionado com o potencial de formação significativa de espécies OH_{ad} . O entendimento da origem dos dois modos oscilatórios principais (oscilações simples e de modo misto) permite uma compreensão mais abrangente dos processos que ocorrem na superfície do eletrodo.

Uma vez proposto o mecanismo e identificados os processos subjacentes às oscilações de potencial, o foco passou a estudar o efeito das condições experimentais sobre as etapas dentro do mecanismo de MEOR. Os experimentos em regime oscilatório permitiram discernir uma mudança dependente da temperatura na predominância de vias de oxidação específicas. Enquanto em temperaturas baixas as vias de reação diretas que levam à formação de subprodutos parecem dominar a cinética da reação, a temperaturas mais altas, a via através do intermediário CO_{ad} , torna-se a predominante. Essa mudança nas vias de reação dominantes assemelha-se a um mecanismo análogo ao controle cinético e termodinâmico, que opera em baixas e altas temperaturas, respectivamente, para evitar o envenenamento completo da superfície do eletrodo.

Finalmente, a partir das análises do potencial médio durante as oscilações sob controle galvanodinâmico, foi demonstrado que para aumentar a eficiência voltaica do sistema e, ao mesmo tempo, favorecer a formação do produto mais oxidado, torna-se necessário operar em temperaturas mais altas e atenuar os gradientes de concentração para suprimir a

ocorrência de oscilações de modo misto, mesmo que essas oscilações apresentem mínimos temporais mais baixos no potencial durante esse comportamento dinâmico.

Em resumo, as abordagens numéricas e experimentais em conjunto forneceram informações valiosas sobre o mecanismo de reação, as vias dominantes e sua sensibilidade à temperatura. Além disso, os análises permitiram elucidar a origem das oscilações simples e de modo misto, até agora pouco compreendidas, proporcionando uma compreensão detalhada sobre a MEOR. Essas informações são essenciais para orientar o desenvolvimento de materiais destinados a aumentar a eficiência da conversão e otimizar a temperatura de operação dos dispositivos de conversão de energia, contribuindo assim para a transição rumo a um cenário energético mais sustentável.

6.1 Artigos publicados

Os resultados mostrados ao longo desta tese foram publicados em três artigos científicos e um manuscrito está em andamento. Além disso, durante o doutorado foram feitas colaborações que renderam em 3 artigos científicos. A seguir se listam os artigos referidos.

Artigos publicados que foram parte desta tese:

- PAREDES-SALAZAR, Enrique A.; CALDERÓN-CÁRDENAS, Alfredo; VARELA, Hamilton. Microkinetic Modeling of the Methanol Electro-oxidation Reaction on Platinum. **ACS Catalysis**, v. 13, p. 9366–9378, 2023. DOI: 10.1021/acscatal.3c00838.
- PAREDES-SALAZAR, Enrique A.; CALDERÓN-CÁRDENAS, Alfredo; VARELA, Hamilton. Sensitivity Analysis in the Microkinetic Description of Electrocatalytic Reactions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 126, n. 17, p. 2746–2749, 2022. DOI: 10.1021/acs.jpca.2c00624.
- PAREDES-SALAZAR, Enrique A.; HERRERO, Enrique; VARELA, Hamilton. Mass transfer phenomena induced by surface gas flow rate in the hanging meniscus configuration: A case study of the methanol electro-oxidation reaction on Pt(100). **Electrochimica Acta**, v. 464, p. 142917, 2023. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.142917.

- PAREDES-SALAZAR, Enrique A.; CALDERÓN-CÁRDENAS, Alfredo; HERRERO, Enrique; VARELA, Hamilton. Unraveling the impact of temperature on the reaction kinetics of the electro-oxidation of methanol on Pt(100). **Journal of Catalysis**, v. 432, p. 115402, 2024. DOI: 10.1016/j.jcat.2024.115402.

Artigos publicados em colaboração:

- CALDERÓN-CÁRDENAS, Alfredo; PAREDES-SALAZAR, Enrique A.; VARELA, Hamilton. Apparent Activation Energy in Electrochemical Multistep Reactions: a Description via Sensitivities and Degrees of Rate Control. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 16, p. 9336–9345, 2020. DOI: 10.1021/acscatal.0c02359.
- CALDERÓN-CÁRDENAS, Alfredo; PAREDES-SALAZAR, Enrique A.; MUJICA-MARTINEZ, Cesar A.; NAGAO, Raphael; VARELA, Hamilton. Thorough analysis of the effect of temperature on the electro-oxidation of formic acid. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 44, p. 24259–24270, 2020. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c08059.
- CALDERÓN-CÁRDENAS, Alfredo; PAREDES-SALAZAR, Enrique A.; VARELA, Hamilton. A microkinetic description of electrocatalytic reactions: the role of self-organized phenomena. **New Journal of Chemistry**, v. 46, n. 15, p. 6837–6846, 2022. DOI: 10.1039/d2nj00758d.

Capítulo 7:

Perspectivas

Atualmente, muitos estudos focam-se em descobrir novos materiais que apresentem alta atividade catalítica, incluindo testes de estabilidade, em condições específicas ou de laboratório. No entanto, as condições em que os materiais devem operar muitas vezes diferem das condições de teste em laboratório, tornando os resultados obtidos não extrapoláveis para futuras aplicações. Nesse sentido, os estudos deveriam buscar elucidar o mecanismo de reação, identificar sítios ativos específicos e avaliar como as condições de reação afetam as etapas de reação que levam ao produto desejado. A partir dessa informação, os materiais catalíticos devem ser projetados, mantendo as propriedades identificadas para serem testados experimentalmente em condições realísticas, simulando condições de operação. Para isso, os estudos numéricos e experimentais devem se complementar, preenchendo as lacunas existentes entre a teoria e os experimentos, permitindo o estudo abrangente de sistemas eletroquímicos.

Na presente tese, apresentamos informações que contribuem para o entendimento da reação e propomos ferramentas sensíveis que permitem a complementariedade entre abordagens experimentais e numéricas para futuros estudos. A partir do modelo proposto, é possível realizar uma análise de seletividade para identificar as etapas críticas que determinam a formação dos produtos de reação durante um experimento eletroquímico e aqueles que mais influenciam na densidade de corrente. Além disso, os parâmetros cinéticos das etapas de reação afetadas pela estrutura da superfície podem ser ajustados buscando reproduzir os resultados obtidos na superfície monocristalina. Com base nisso, os valores obtidos podem ser comparados com os determinados para a superfície policristalina para avaliar a influência dos sítios ativos na cinética da reação. Uma vez que a metodologia desenvolvida no nosso grupo tem sido aplicada com sucesso na descrição microcinética das reações de eletro-oxidação de metanol e de ácido fórmico em trabalhos diferentes, atualmente estamos aplicando essa metodologia para compreender o mecanismo de reação de outras reações importantes, como a eletro-oxidação de etanol.

Por outro lado, um modelo mais realístico poderia tentar incluir interações atrativas e repulsivas entre as espécies adsorvidas, por exemplo, considerando isothermas de Frumkin. Além disso, a consideração dos fenômenos de transporte de massa no modelo é crucial para estudar detalhadamente as oscilações de modo misto, os quais deveriam considerar a participação de espécies OH_{ad} nos primeiros passos da reação, pois essa espécie pode ser importante quando esses fenômenos começam a ser significativos. Isso é crucial para uma descrição microcinética de uma célula a combustível. Finalmente, para estudos mais abrangentes, os modelos Montecarlo, que consideram a natureza dos sítios ativos, poderiam ser bastante úteis. No entanto, isso poderia representar um grande desafio devido ao grande número de equações necessárias, dado o grande número de intermediários de reação.

REFERÊNCIAS

- ¹ IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 47, n. 22–23, p. 3663–3674, 2002. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00336-5.
- ² 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**, Cambridge, v. 9, n. 1, p. 49–77, 2007. DOI: 10.1039/b612040g.
- ³ XU, Y.; LIU, M.; WANG, M.; REN, T.; REN, K.; WANG, Z.; LI, X.; WANG, L.; WANG, H. Methanol electroreforming coupled to green hydrogen production over bifunctional NiIr-based metal-organic framework nanosheet arrays. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 300, p. 120753, 2022. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120753.
- ⁴ SATHYASEELAN, A.; KRISHNAMOORTHY, K.; PAZHAMALAI, P.; LIYAKATH ALI, N. UI H.; KIM, S. Value-added methanol electroreforming coupled with green hydrogen production at the edge interface of 2D boron nanosheets. **Journal of Materials Chemistry A**, Cambridge, v. 11, n. 38, p. 20712–20723, 2023. DOI: 10.1039/d3ta03513a.
- ⁵ 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. DOI: 10.1016/S0022-0728(77)80019-3.
- ⁶ LÉGER, J. M. Mechanistic aspects of methanol oxidation on platinum-based electrocatalysts. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 31, n. 7, p. 767–771, 2001. DOI: 10.1023/A:1017531225171.
- ⁷ 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. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, DC, v. 117, n. 29, p. 15098–15105, 2013. DOI: 10.1021/jp4028047.
- ⁸ DEL COLLE, V.; VARELA, H.; TREMILIOSI-FILHO, G. Electrocatalytic oxidation of small organic molecules on well-defined Pt single-crystal surfaces with controlled density of electrochemically generated defects. **Current Opinion in Electrochemistry**, Oxford, v. 23, p. 123–130, 2020. DOI: 10.1016/j.coelec.2020.06.010.
- ⁹ CALDERÓN-CÁRDENAS, A.; PAREDES-SALAZAR, E. A.; VARELA, H. A microkinetic description of electrocatalytic reactions: the role of self-organized phenomena. **New Journal of Chemistry**, Cambridge, v. 46, n. 15, p. 6837–6846, 2022. DOI: 10.1039/d2nj00758d.
- ¹⁰ ERTL, G. Reactions at surfaces: from atoms to complexity (nobel lecture). **Angewandte Chemie - International Edition**, Weinheim, v. 47, n. 19, p. 3524–3535, 2008. DOI: 10.1002/anie.200800480.

- ¹¹IMBIHL, R.; ERTL, G. Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, Washington, DC, v. 95, n. 3, p. 697–733, 1995. DOI: 10.1021/cr00035a012.
- ¹²KRISCHER, 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, technology and applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2010. p. 1–23. DOI: 10.1002/9780470974001.f206052.
- ¹³KOPER, M. T. M. Non-linear phenomena in electrochemical systems. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, Cambridge, v. 94, n. 10, p. 1369–1378, 1998. DOI: 10.1039/a708897c.
- ¹⁴EPSTEIN, I. R.; SHOWALTER, K. Nonlinear chemical dynamics: oscillations, patterns, and chaos. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, DC, v. 100, n. 31, p. 13132–13147, 1996. DOI: 10.1021/jp953547m.
- ¹⁵PAREDES-SALAZAR, E. A.; HERRERO, E.; VARELA, H. Mass transfer phenomena induced by surface gas flow rate in the hanging meniscus configuration: a case study of the methanol electro-oxidation reaction on Pt(100). **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 464, p. 142917, 2023. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.142917.
- ¹⁶PREVIDELLO, B. A. F.; FERNÁNDEZ, P. S.; TREMILIOSI-FILHO, G.; VARELA, H. Probing the surface fine structure through electrochemical oscillations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 20, n. 8, p. 5674–5682, 2018. DOI: 10.1039/c7cp08028j.
- ¹⁷MACHADO, E. G.; VARELA, H. Kinetic instabilities in electrocatalysis. *In*: WANDEL, K. (org.). **Encyclopedia of interfacial chemistry: surface science and electrochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 701–718. DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.13369-4.
- ¹⁸ORLIK, M. Introduction to self-organization in chemical and electrochemical systems. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Heidelberg, v. 19, n. 11, p. 3203–3206, 2015. DOI: 10.1007/s10008-015-3024-3.
- ¹⁹CLIMENT, V.; FELIU, J. M. Surface electrochemistry with Pt single-crystal electrodes. *In*: ALKIRE, R. C.; BARTLETT, P. N.; LIPKOWSKI, J. (org.). **Advances in electrochemical science and engineering: nanopatterned and nanoparticle-modified electrodes**. 17. ed. [S. l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017. p. 1–57. DOI: 10.1002/9783527340934.ch1.
- ²⁰XIA, X. H.; IWASITA, T.; GE, F.; VIELSTICH, W. Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 41, n. 5, p. 711–718, 1996. DOI: 10.1016/0013-4686(95)00360-6.
- ²¹PREVIDELLO, B. A. F.; FERNÁNDEZ, P. S.; TREMILIOSI-FILHO, G.; VARELA, H. Oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum single crystal electrodes. **Electrocatalysis**, New York, v. 7, n. 4, p. 276–279, 2016. DOI: 10.1007/s12678-016-0317-y.

- ²²CORTRIGHT, R. D.; DUMESIC, J. A. Kinetics of heterogeneous catalytic reactions: analysis of reaction schemes. **Advances in Catalysis**, Maryland Heights, v. 46, p. 161–264, 2001. DOI: 10.1016/s0360-0564(02)46023-3.
- ²³MARSHALL, A. T. Using microkinetic models to understand electrocatalytic reactions. **Current Opinion in Electrochemistry**, Oxford, v. 7, n. 5, p. 75–80, 2018. DOI: 10.1016/j.coelec.2017.10.024.
- ²⁴STOLTZE, P. Microkinetic simulation of catalytic reactions. **Progress in Surface Science**, Oxford, v. 65, n. 3–4, p. 65–150, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6816\(00\)00019-8](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(00)00019-8).
- ²⁵STAMATAKIS, M. Kinetic modelling of heterogeneous catalytic systems. **Journal of Physics Condensed Matter**, Bristol, v. 27, n. 1, 2015. DOI: 10.1088/0953-8984/27/1/013001.
- ²⁶FREIRE, 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**, Cambridge, v. 22, n. 3, p. 1078–1091, 2020. DOI: 10.1039/c9cp04324a.
- ²⁷CALDERÓN-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. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.04.054.
- ²⁸WELFORD, P. J.; BROOKES, B. A.; CLIMENT, V.; COMPTON, R. G. The hanging meniscus contact: geometry induced diffusional overpotential. The reduction of oxygen in dimethylsulphoxide at Au(111). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 513, n. 1, p. 8–15, 2001. DOI: 10.1016/S0022-0728(01)00603-9.
- ²⁹HERRERO, E.; CLAVILIER, J.; FELIU, J. M.; ALDAZ, A. Influence of the geometry of the hanging meniscus contact on the hydrogen oxidation reaction on a Pt(111) electrode in sulphuric acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 410, n. 1, p. 125–127, 1996. DOI: 10.1016/0022-0728(96)01000-5.
- ³⁰MACIÁ, M. D.; CAMPIÑA, J. M.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. On the kinetics of oxygen reduction on platinum stepped surfaces in acidic media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 564, n. 1–2, p. 141–150, 2004. DOI: 10.1016/j.jelechem.2003.09.035.
- ³¹KIM, J. S.; MOHANTY, S. K.; KIM, S. J.; MOON, K.; JEONG, J.; KWON, K. Y.; SHIN, H. C.; PARK, K. H.; YOO, H. D. Hanging meniscus configuration for characterizing oxygen-reduction electrocatalysts in highly concentrated electrolytes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 913, n. January, p. 6–11, 2022. DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.116288.

- ³²ARULMOZHI, N.; ESAU, D.; VAN DRUNEN, J.; JERKIEWICZ, G. Design and development of instrumentations for the preparation of platinum single crystals for electrochemistry and electrocatalysis research part 3: final treatment, electrochemical measurements, and recommended laboratory practices. **Electrocatalysis**, New York, v. 9, n. 1, p. 113–123, 2018. DOI: 10.1007/s12678-017-0426-2.
- ³³RESCH, P.; MÜNSTER, A. F.; SCHNEIDER, F. W. A subcritical Hopf bifurcation in the methylene blue oscillator: effects of imposed fluctuations. **Journal of Physical Chemistry**, Washington, DC, v. 95, n. 16, p. 6270–6275, 1991. DOI: 10.1021/j100169a039.
- ³⁴MUKOUYAMA, Y.; FURUYAMA, O.; BUNDO, Y.; OKAMOTO, H. Separate current range for appearance of potential oscillation during methanol oxidation on platinum. **Electrochemistry**, Tokyo, v. 82, n. 7, p. 573–577, 2014. DOI: 10.5796/electrochemistry.82.573.
- ³⁵DEL COLLE, V.; PERRONI, P. B.; FELIU, J. M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; VARELA, H. The role of surface sites on the oscillatory oxidation of methanol on stepped Pt[n(111) × (110)] electrodes. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, DC, v. 124, n. 20, p. 10993–11004, 2020. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c01897.
- ³⁶REICHERT, R.; SCHNAIDT, J.; JUSYS, Z.; BEHM, R. J. The influence of reactive side products on the electrooxidation of methanol—a combined in situ infrared spectroscopy and online mass spectrometry study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 16, n. 27, p. 13780–13799, 2014. DOI: 10.1039/c4cp01229a.
- ³⁷PAREDES-SALAZAR, E. A.; CALDERÓN-CÁRDENAS, A.; VARELA, H. Microkinetic modeling of the methanol electro-oxidation reaction on platinum. **ACS Catalysis**, Washington, DC, v. 13, p. 9366–9378, 2023. DOI: 10.1021/acscatal.3c00838.
- ³⁸RIZO, R.; FERNÁNDEZ-VIDAL, J.; HARDWICK, L. J.; ATTARD, G. A.; VIDAL-IGLESIAS, F. J.; CLIMENT, V.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. Investigating the presence of adsorbed species on Pt steps at low potentials. **Nature Communications**, London, v. 13, n. 1, p. 2550, 2022. DOI: 10.1038/s41467-022-30241-7.
- ³⁹MEKAZNI, D. S.; ARÁN-AIS, R. M.; FERRE-VILAPLANA, A.; HERRERO, E. Why methanol electro-oxidation on platinum in water takes place only in the presence of adsorbed OH. **ACS Catalysis**, Washington, DC, v. 12, n. 3, p. 1965–1970, 2022. DOI: 10.1021/acscatal.1c05122.
- ⁴⁰CALDERÓN-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. DOI: 10.1021/acscatal.0c02359.

- ⁴¹CALDERÓN-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 formic acid. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, DC, v. 124, n. 44, p. 24259–24270, 2020. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c08059.
- ⁴²HERRERO, E.; ÁLVAREZ, B.; FELIU, J. M.; BLAIS, S.; RADOVIC-HRAPOVIC, Z.; JERKIEWICZ, G. Temperature dependence of the CO_{ads} oxidation process on Pt(111), Pt(100), and Pt(110) electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 567, n. 1, p. 139–149, 2004. DOI: 10.1016/j.jelechem.2003.12.019.
- ⁴³HERRERO, E.; FRANASZCZUK, K.; WIECKOWSKI, A. Electrochemistry of methanol at low index crystal planes of platinum: an integrated voltammetric and chronoamperometric study. **Journal of physical chemistry**, Washington, DC, v. 98, n. 19, p. 5074–5083, 1994. DOI: 10.1021/j100070a022.
- ⁴⁴DELMONDE, 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. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, DC, v. 120, n. 39, p. 22365–22374, 2016. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b06692.
- ⁴⁵BOLLINI, P.; DIWAN, M.; GAUTAM, P.; HARTMAN, R. L.; HICKMAN, D. A.; JOHNSON, M.; KAWASE, M.; NEUROCK, M.; PATIENCE, G. S.; STOTTEMYER, A.; VLACHOS, D. G.; WILHITE, B. Vision 2050: reaction engineering roadmap. **ACS Engineering Au**, Washington, DC, v. 0, n. 0, 2023. DOI: 10.1021/acsengineeringau.3c00023.
- ⁴⁶BELLABARBA, R.; JOHNSTON, P.; MOSS, S.; SIEVERS, C.; SUBRAMANIAM, B.; TWAY, C.; WANG, Z.; ZHU, H. Net Zero transition: possible implications for catalysis. **ACS Catalysis**, Washington, DC, v. 13, n. 12, p. 7917–7928, 2023. DOI: 10.1021/acscatal.3c01255.
- ⁴⁷SHE, Z. W.; KIBSGAARD, J.; DICKENS, C. F.; CHORKENDORFF, I.; NØRSKOV, J. K.; JARAMILLO, T. F. Combining theory and experiment in electrocatalysis: insights into materials design. **Science**, Washington, DC, v. 355, n. 6321, p. 1–12, 2017. DOI: 10.1126/science.aad4998.
- ⁴⁸AL-ROWAILI, F. N.; JAMAL, A.; BA SHAMMAKH, M. S.; RANA, A. A review on recent advances for electrochemical reduction of carbon dioxide to methanol using Metal-Organic Framework (MOF) and Non-MOF catalysts: challenges and future prospects. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, Washington, DC, v. 6, n. 12, p. 15895–15914, 2018. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b03843.
- ⁴⁹LAMY, C.; LIMA, A.; LERHUN, V.; DELIME, F.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J. M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 105, n. 2, p. 283–296, 2002. DOI: 10.1016/S0378-7753(01)00954-5.
- ⁵⁰LAMY, C. Electrocatalytic oxidation of low weight oxygenated organic compounds: a review on their use as a chemical source to produce either electricity in a direct oxidation fuel cell or clean hydrogen in an electrolysis cell. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 875, p. 114426, 2020. DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114426.

- ⁵¹PETRII, O. A. The progress in understanding the mechanisms of methanol and formic acid electrooxidation on platinum group metals (a review). **Russian Journal of Electrochemistry**, Moscow, v. 55, n. 1, p. 1–33, 2019. DOI: 10.1134/S1023193519010129.
- ⁵²GIDDEY, S.; BADWAL, S. P. S.; KULKARNI, A.; MUNNINGS, C. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 38, n. 3, p. 360–399, 2012. DOI: 10.1016/j.pecs.2012.01.003.
- ⁵³WANG, H.; ABRUÑA, H. D. New insights into methanol and formic acid electro-oxidation on Pt: simultaneous DEMS and ATR-SEIRAS study under well-defined flow conditions and simulations of CO spectra. **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 156, n. 3, 2022. DOI: 10.1063/5.0071463.
- ⁵⁴ABD-EL-LATIF, A. A.; BALTRUSCHAT, H. Formation of methylformate during methanol oxidation revisited: the mechanism. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 662, n. 1, p. 204–212, 2011. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.06.031.
- ⁵⁵BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; IWASITA, T. New insight into the pathways of methanol oxidation. **Electrochemistry Communications**, Philadelphia, v. 5, n. 10, p. 843–846, 2003. DOI: 10.1016/j.elecom.2003.08.010.
- ⁵⁶WANG, H.; LÖFFLER, T.; BALTRUSCHAT, H. Formation of intermediates during methanol oxidation: a quantitative DEMS study. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 31, n. 7, p. 759–765, 2001. DOI: 10.1023/A:1017539411059.
- ⁵⁷CHEN, A.; HOLT-HINDLE, P. Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. **Chemical Reviews**, Washington, DC, v. 110, n. 6, p. 3767–3804, 2010. DOI: 10.1021/cr9003902.
- ⁵⁸JUSYS, Z.; BEHM, R. J. Methanol oxidation on a carbon-supported Pt fuel cell catalyst - a kinetic and mechanistic study by differential electrochemical mass spectrometry. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, DC, v. 105, n. 44, p. 10874–10883, 2001. DOI: 10.1021/jp011510y.
- ⁵⁹BEDEN, B.; LAMY, C.; BEWICK, A.; KUNIMATSU, K. Electrosorption of methanol on a platinum electrode. IR spectroscopic evidence for adsorbed CO species. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 121, n. C, p. 343–347, 1981. DOI: 10.1016/S0022-0728(81)80590-6.
- ⁶⁰PÉREZ-MARTÍNEZ, L.; MACHADO DE LOS TOYOS, L. M.; SHIBUYA, J. J. T.; CUESTA, A. Methanol dehydrogenation on Pt electrodes: active sites and role of adsorbed spectators revealed through time-resolved ATR-SEIRAS. **ACS Catalysis**, Washington, DC, v. 11, n. 21, p. 13483–13495, 2021. DOI: 10.1021/acscatal.1c03870.
- ⁶¹BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects of methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 571, n. 2, p. 273–282, 2004. DOI: 10.1016/j.jelechem.2004.05.016.

- ⁶²CAO, D.; LU, G. Q.; WIECKOWSKI, A.; WASILESKI, S. A.; NEUROCK, M. Mechanisms of methanol decomposition on platinum: a combined experimental and ab initio approach. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, DC, v. 109, n. 23, p. 11622–11633, 2005. DOI: 10.1021/jp0501188.
- ⁶³PAREDES-SALAZAR, E. A.; CALDERÓN-CÁRDENAS, A.; VARELA, H. Sensitivity analysis in the microkinetic description of electrocatalytic reactions. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, DC, v. 126, n. 17, p. 2746–2749, 2022. DOI: 10.1021/acs.jpca.2c00624.
- ⁶⁴LEE, J.; EICKES, C.; EISWIRTH, M.; ERTL, G. Electrochemical oscillations in the methanol oxidation on Pt. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 47, n. 13–14, p. 2297–2301, 2002. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00075-0.
- ⁶⁵VARELA, 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 GmbH & Co. KGaA, 2017. p. 145–163. DOI: 10.1002/9783527803873.ch5.
- ⁶⁶NAGAO, R.; SITTA, E.; VARELA, H. Stabilizing nonstationary electrochemical time series. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, DC, v. 114, n. 50, p. 22262–22268, 2010. DOI: 10.1021/jp109554r.
- ⁶⁷NAGAO, R.; CANTANE, D. A.; LIMA, F. H. B.; VARELA, H. The dual pathway in action: decoupling parallel routes for CO₂ production during the oscillatory electro-oxidation of methanol. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 14, n. 23, p. 8294–8298, 2012. DOI: 10.1039/c2cp00037g.
- ⁶⁸FIELD, R. J.; NOYES, R. M. Mechanisms of chemical oscillators: conceptual bases. **Accounts of Chemical Research**, Washington, DC, v. 10, n. 6, p. 214–221, 1977. DOI: 10.1021/ar50114a004.
- ⁶⁹CLIMENT, V.; FELIU, J. M. Single crystal electrochemistry as an In Situ analytical characterization tool. **Annual Review of Analytical Chemistry**, Palo Alto, v. 13, n. 1, p. 201–222, 2020. DOI: 10.1146/annurev-anchem-061318-115541.
- ⁷⁰CLIMENT, V.; FELIU, J. M. Thirty years of platinum single crystal electrochemistry. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Heidelberg, v. 15, n. 7–8, p. 1297–1315, 2011. DOI: 10.1007/s10008-011-1372-1.
- ⁷¹MOTAGAMWALA, A. H.; DUMESIC, J. A. Microkinetic modeling: a tool for rational catalyst design. **Chemical Reviews**, Washington, DC, v. 121, n. 2, p. 1049–1076, 2021. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00394.
- ⁷²RIZO, R.; ARÁN-AIS, R. M.; HERRERO, E. On the oxidation mechanism of C1-C2 organic molecules on platinum. A comparative analysis. **Current Opinion in Electrochemistry**, Oxford, v. 25, p. 100648, 2021. DOI: 10.1016/j.coelec.2020.100648.

- ⁷³WANG, M.; HE, Y.; LI, R.; MA, Z.; ZHANG, Z.; WANG, X. Electrochemical activated PtAuCu alloy nanoparticle catalysts for formic acid, methanol and ethanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 178, p. 259–269, 2015. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.07.157.
- ⁷⁴KOPER, M. T. M. Oscillations and complex dynamical bifurcations in electrochemical systems. *In*: PRIGOGINE, I.; RICE, S. A. (org.). **Advances in chemical physics**. Hoboken: Wiley, 1996. v. 92p. 161–298. DOI: 10.1002/9780470141519.ch2.
- ⁷⁵LI, L. L.; WEI, Z. D.; QI, X. Q.; SUN, C. X.; YIN, G. Z. Chemical oscillation in electrochemical oxidation of methanol on Pt surface. **Science in China, Series B: chemistry**, Beijing, v. 51, n. 4, p. 322–332, 2008. DOI: 10.1007/s11426-007-0110-0.
- ⁷⁶SAUERBREI, S.; NASCIMENTO, M. A.; EISWIRTH, M.; VARELA, H. Mechanism and model of the oscillatory electro-oxidation of methanol. **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 132, n. 15, 2010. DOI: 10.1063/1.3368790.
- ⁷⁷NAGAO, R.; FREITAS, R. G.; SILVA, C. D.; VARELA, H.; PEREIRA, E. C. Oscillatory electro-oxidation of methanol on nanoarchitected Pt₁₀₀/Rh/Pt metallic multilayer. **ACS Catalysis**, Washington, DC, v. 5, n. 2, p. 1045–1052, 2015. DOI: 10.1021/cs501652u.
- ⁷⁸DUCA, M.; KOPER, M. T. M. Fundamental aspects of electrocatalysis. *In*: KLAUS, W. (org.). **Surface and interface science**. Weinheim: Wiley, 2020. v. 8, p. 773–890. DOI: 10.1002/9783527680603.ch59.
- ⁷⁹WU, D. Y.; LI, J. F.; REN, B.; TIAN, Z. Q. Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy of nanostructures. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 37, n. 5, p. 1025–1041, 2008. DOI: 10.1039/b707872m.
- ⁸⁰BOSCHETO, 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. DOI: 10.1016/j.jelechem.2010.01.026.
- ⁸¹WANG, H.; ZHOU, Y. W.; CAI, W. B. Recent applications of in situ ATR-IR spectroscopy in interfacial electrochemistry. **Current Opinion in Electrochemistry**, Oxford, v. 1, n. 1, p. 73–79, 2017. DOI: 10.1016/j.coelec.2017.01.008.
- ⁸²CHEN, 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. a. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b09952.
- ⁸³BALTRUSCHAT, H. Differential electrochemical mass spectrometry. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, Washington, DC, v. 15, n. 12, p. 1693–1706, 2004. DOI: 10.1016/j.jasms.2004.09.011.

- ⁸⁴JAHN, 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. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.05.066.
- ⁸⁵CHEN, Z. W.; CHEN, L. X.; WEN, Z.; JIANG, Q. Understanding electro-catalysis by using density functional theory. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 21, n. 43, p. 23782–23802, 2019. b. DOI: 10.1039/c9cp04430b.
- ⁸⁶KOPER, M. T. M. Combining experiment and theory for understanding electrocatalysis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 574, n. 2, p. 375–386, 2005. DOI: 10.1016/j.jelechem.2003.12.040.
- ⁸⁷GREELEY, J.; NØRSKOV, J. K.; MAVRIKAKIS, M. Electronic structure and catalysis on metal surfaces. **Annual Review of Physical Chemistry**, Palo Alto, v. 53, p. 319–348, 2002. DOI: 10.1146/annurev.physchem.53.100301.131630.
- ⁸⁸CHEN, 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**, Washington, DC, v. 125, n. 13, p. 3680–3681, 2003. DOI: 10.1021/ja029044t.
- ⁸⁹CUESTA, A. At least three contiguous atoms are necessary for CO formation during methanol electrooxidation on platinum. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, DC, v. 128, n. 41, p. 13332–13333, 2006. DOI: 10.1021/ja0644172.
- ⁹⁰BAGOTZKY, V. S.; VASSILYEV, Y. B. Mechanism of electro-oxidation of methanol on the platinum electrode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 12, n. 9, p. 1323–1343, 1967. DOI: 10.1016/0013-4686(67)80047-1.
- ⁹¹FRANASZCZUK, K.; HERRERO, E.; ZELENAY, P.; WIECKOWSKI, A.; WANG, J.; MASEL, R. I. A comparison of electrochemical and gas-phase decomposition of methanol on platinum surfaces. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, DC, v. 96, n. 21, p. 8509–8516, 1992.
- ⁹²WILLSAU, J.; HEITBAUM, J. Mass spectroscopic detection of the hydrogen in methanol-adsorbate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 185, n. 1, p. 181–183, 1985. DOI: 10.1016/0368-1874(85)85851-2.
- ⁹³IWASITA, T.; VIELSTICH, W. On-line mass spectroscopy of volatile products during methanol oxidation at platinum in acid solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 201, n. 2, p. 403–408, 1986. DOI: 10.1016/0022-0728(86)80064-X.
- ⁹⁴OTA, K. I.; NAKAGAWA, Y.; TAKAHASHI, M. Reaction products of anodic oxidation of methanol in sulfuric acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 179, n. 1–2, p. 179–186, 1984. DOI: 10.1016/S0022-0728(84)80286-7.
- ⁹⁵IWASITA, T.; NART, F. C. Identification of methanol adsorbates on platinum. An in situ FT-IR investigation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 317, n. 1–2, p. 291–298, 1991. DOI: 10.1016/0022-0728(91)85022-H.

- ⁹⁶GRABOW, L. C.; GOKHALE, A. A.; EVANS, S. T.; DUMESIC, J. A.; MAVRIKAKIS, M. Mechanism of the water gas shift reaction on Pt: first principles, experiments, and microkinetic modeling. **Journal of Physical Chemistry C**, Washington, DC, v. 112, n. 12, p. 4608–4617, 2008. DOI: 10.1021/jp7099702.
- ⁹⁷WANG, H.; WINGENDER, C.; BALTRUSCHAT, H.; LOPEZ, M.; REETZ, M. T. Methanol oxidation on Pt, PtRu, and colloidal Pt electrocatalysts: a DEMS study of product formation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 509, n. 2, p. 163–169, 2001. DOI: 10.1016/S0022-0728(01)00531-9.
- ⁹⁸KURILOVICH, A. A.; STEVENSON, K. J. Oxygen reduction reaction mechanism study via the mean-field microkinetic modeling and uncertainty quantification of model parameters. **ECS Transactions**, Philadelphia, v. 97, n. 7, p. 757–762, 2020. DOI: 10.1149/09707.0757ecst.
- ⁹⁹MUKOUYAMA, Y.; KIKUCHI, M.; SAMJESKÉ, G.; OSAWA, M.; OKAMOTO, H. Potential oscillations in galvanostatic electrooxidation of formic acid on platinum: a mathematical modeling and simulation. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, DC, v. 110, n. 24, p. 11912–11917, 2006.
- ¹⁰⁰WOLFRAM RESEARCH. **Mathematica**. Champaign, Wolfram Research, Inc., 2021.
- ¹⁰¹CAMPBELL, C. T. Future directions and industrial perspectives micro- and macro-kinetics: their relationship in heterogeneous catalysis. **Topics in Catalysis**, Berlin, v. 1, n. 3, p. 353–366, 1994. DOI: 10.1007/BF01492288.
- ¹⁰²ZHOU, Y. W.; CHEN, Y. F.; JIANG, K.; LIU, Z.; MAO, Z. J.; ZHANG, W. Y.; LIN, W. F.; CAI, W. B. Probing the enhanced methanol electrooxidation mechanism on platinum-metal oxide catalyst. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 280, p. 119393, 2021. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119393.
- ¹⁰³BOCKRIS, J. O'M.; RDDY, A. K. N.; GAMBOA-ADELCO, M. **Modern electrochemistry, 2A: fundamentals of electroincs**. 2. ed. New York: Kluwer Academic Publishers, 2000.
- ¹⁰⁴MARTINS, A. L.; BATISTA, B. C.; SITTA, E.; VARELA, H. Oscillatory instabilities during the electrocatalytic oxidation of methanol on platinum. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 19, n. 4, p. 679–687, 2008. DOI: 10.1590/S0103-50532008000400011.
- ¹⁰⁵OKAMOTO, H.; TANAKA, N.; NAITO, M. Chaos in the oxidation of formaldehyde and/or methanol. **Journal of Physical Chemistry A**, Washington, DC, v. 101, n. 45, p. 8480–8488, 1997. DOI: 10.1021/jp971858m.
- ¹⁰⁶KRAUSA, M.; VIELSTICH, W. Potential oscillations during methanol oxidation at Pt-electrodes Part 1: experimental conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 399, n. 1–2, p. 7–12, 1995. DOI: 10.1016/0022-0728(95)04249-0.
- ¹⁰⁷EPSTEIN, I. R.; POJMAN, J. A. **An introduction to nonlinear chemical dynamics: oscillations, waves, patterns, and chaos**. New York: Oxford University Press, 1998. DOI: 10.1063/1.882734.

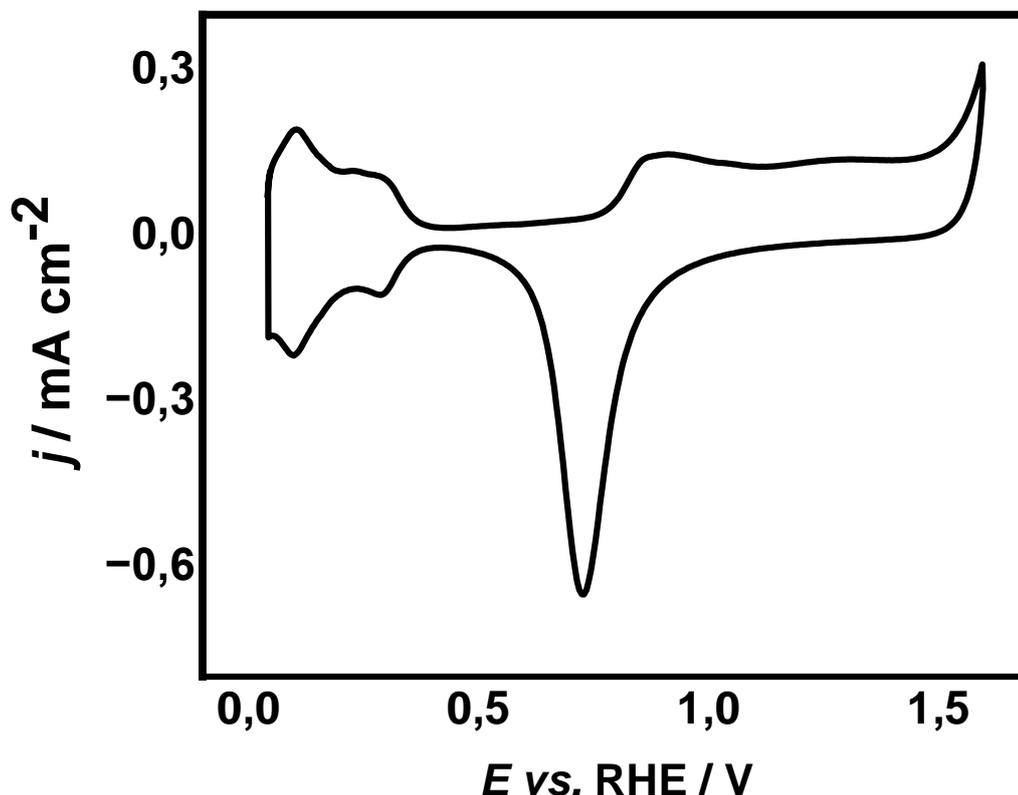
- ¹⁰⁸DUMESIC, J. A. Reply to finding the rate-determining step in a mechanism: comparing dedonder relations with the “Degree of Rate Control”. **Journal of Catalysis**, Maryland Heights, v. 204, n. 2, p. 525–529, 2001. DOI: 10.1006/jcat.2001.3397.
- ¹⁰⁹CAMPBELL, C. T. The degree of rate control: a powerful tool for catalysis research. **ACS Catalysis**, Washington, DC, v. 7, n. 4, p. 2770–2779, 2017. DOI: 10.1021/acscatal.7b00115.
- ¹¹⁰LU, X.; SHINAGAWA, T.; TAKANABE, K. Product Distribution control guided by a microkinetic analysis for CO reduction at high-flux electrocatalysis using gas-diffusion Cu electrodes. **ACS Catalysis**, Washington, DC, v. 13, n. 3, p. 1791–1803, 2023. DOI: 10.1021/acscatal.2c04802.
- ¹¹¹ZHU, X.; HUANG, J. Modeling electrocatalytic oxidation of formic acid at platinum. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 167, n. 1, p. 013515, 2020. DOI: 10.1149/2.0152001jes.
- ¹¹²MARKOVIĆ, N. M.; SCHMIDT, T. J.; GRGUR, B. N.; GASTEIGER, H. A.; BEHM, R. J.; ROSS, P. N. Effect of temperature on surface processes at the Pt(111) - liquid interface: hydrogen adsorption, oxide formation, and CO oxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, DC, v. 103, n. 40, p. 8568–8577, 1999. DOI: 10.1021/jp991826u.
- ¹¹³MARKOVIC, N.; ROSS, P. N. Oscillatory behavior in the electrochemical oxidation of formic acid on Pt(100). **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 97, n. 38, p. 9771–9777, 1993. DOI: 10.1016/S0022-0728(00)00342-9.
- ¹¹⁴STRASSER, P.; LÜBKE, M.; RASPEL, F.; EISWIRTH, M.; ERTL, G. Oscillatory instabilities during formic acid oxidation on Pt(100), Pt(110) and Pt(111) under potentiostatic control. I. Experimental. **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 107, n. 3, p. 979–990, 1997. DOI: 10.1063/1.474450.
- ¹¹⁵VILLULLAS, H. M.; LOPEZ TEIJELO, M. Meniscus shape and lateral wetting at the Hanging Meniscus Rotating Disc (HMRD) electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 26, n. 3, p. 353–359, 1996. DOI: 10.1007/BF00242106.
- ¹¹⁶DA SILVA, K. N.; SITTA, E. Oscillatory dynamics during the methanol electrooxidation reaction on Pt(111). **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 23, n. 39, p. 22263–22272, 2021. DOI: 10.1039/d1cp02490f.
- ¹¹⁷ATTARD, G. A.; HUNTER, K.; WRIGHT, E.; SHARMAN, J.; MARTÍNEZ-HINCAPIÉ, R.; FELIU, J. M. The voltammetry of surfaces vicinal to Pt{110}: structural complexity simplified by CO cooling. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 793, p. 137–146, 2017. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.10.005.
- ¹¹⁸CLAVILIER, J.; FAURE, R.; GUINET, G.; DURAND, R. Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 107, n. 1, p. 205–209, 1980. DOI: 10.1016/S0022-0728(79)80022-4.

- ¹¹⁹KAMYABI, M. A.; MARTÍNEZ-HINCAPIÉ, R.; FELIU, J. M.; HERRERO, E. Effects of the interfacial structure on the methanol oxidation on platinum single crystal electrodes. **Surfaces**, Basel, v. 2, n. 1, p. 177–192, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/surfaces2010014>.
- ¹²⁰GROZOVSKI, V.; CLIMENT, V.; HERRERO, E.; FELIU, J. M. The role of the surface structure in the oxidation mechanism of methanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Amsterdam, v. 662, n. 1, p. 43–51, 2011. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.02.032.
- ¹²¹NOGUEIRA, J. A.; PEÑA ARIAS, I. K.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; VIDA KOVIC-KOCH, T.; VARELA, H.; SUNDMACHER, K. Autonomous voltage oscillations in a direct methanol fuel cell. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 212, p. 545–552, 2016. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.07.050.
- ¹²²NAGAO, 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. DOI: 10.1021/jp801361j.
- ¹²³GE, J.; LIU, H. Experimental studies of a direct methanol fuel cell. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 142, n. 1–2, p. 56–69, 2005. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.11.022.
- ¹²⁴GARCIA-ARAEZ, N.; CLIMENT, V.; FELIU, J. M. Temperature effects on platinum single-crystal/aqueous solution interphases. Combining gibbs thermodynamics with laser-pulsed experiments. In: VAYENAS, C. G. (org.). **Interfacial phenomena in electrocatalysis**. 1. ed. New York: Springer New York, 2011. p. 1–105. DOI: 10.1007/978-1-4419-5580-7_1.
- ¹²⁵PAREDES-SALAZAR, E. A.; CALDERÓN-CÁRDENAS, A.; HERRERO, E.; VARELA, H. Unraveling the impact of temperature on the reaction kinetics of the electro-oxidation of methanol on Pt(100). **Journal of Catalysis**, Oxford, v. 432, p. 115402, 2024. DOI: 10.1016/j.jcat.2024.115402.
- ¹²⁶CLIMENT, V.; GÓMEZ, R.; ORTS, J. M.; FELIU, J. M. Thermodynamic analysis of the temperature dependence of OH adsorption on Pt(111) and Pt(100) electrodes in acidic media in the absence of specific anion adsorption. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, DC, v. 110, n. 23, p. 11344–11351, 2006. DOI: 10.1021/jp054948x.
- ¹²⁷WASZCZUK, P.; LU, G. Q.; WIECKOWSKI, A.; LU, C.; RICE, C.; MASEL, R. I. UHV and electrochemical studies of CO and methanol adsorbed at platinum/ruthenium surfaces, and reference to fuel cell catalysis. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 47, n. 22–23, p. 3637–3652, 2002. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00334-1.
- ¹²⁸HARTL, 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**, Amsterdam, v. 800, p. 99–105, 2017. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.11.032.
- ¹²⁹KOROS, E. Monomolecular treatment of chemical oscillation. **Nature**, London, v. 251, p. 703–704, 1974.

- ¹³⁰RUOFF, P. General homeostasis in period- and temperature-compensated chemical clock mutants formed by random selection conditions. **Naturwissenschaften**, Heidelberg, v. 81, n. 10, p. 456–459, 1994. DOI: 10.1007/BF01136649.
- ¹³¹RUOFF, P. Introducing temperature-compensation in any reaction kinetic oscillator model. **Journal of Interdisciplinary Cycle Research**, Abingdon, v. 23, n. 2, p. 92–99, 1992. DOI: 10.1080/09291019209360133.

ANEXOS

Figura A1: Perfil voltamétrico do eletrodo policristalino de Pt em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura: $0,01 \text{ V s}^{-1}$.



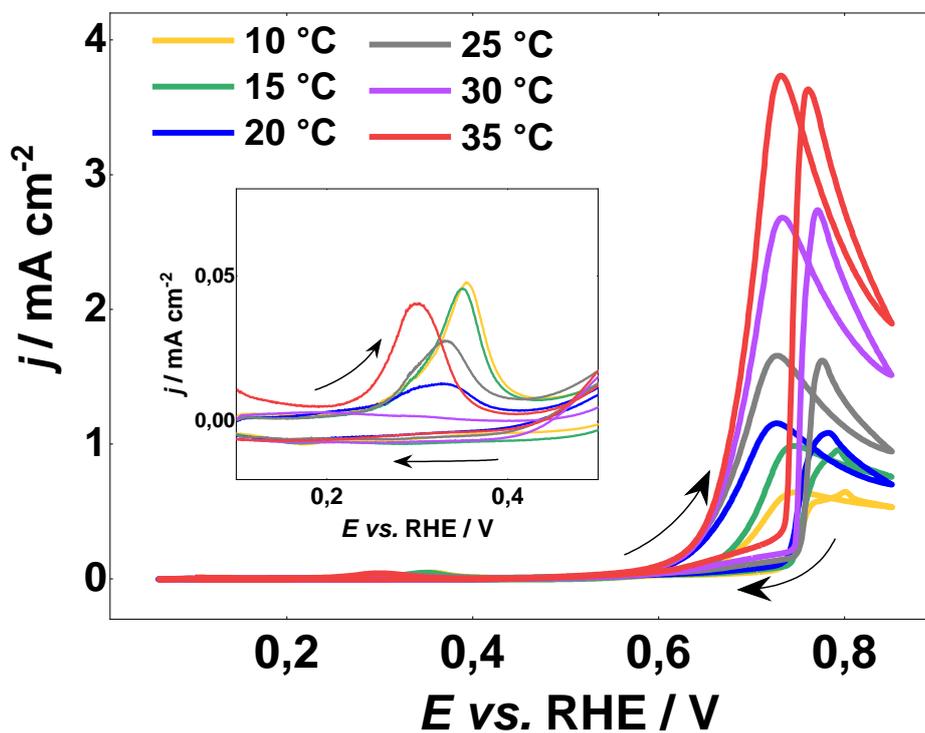
Fonte: autoria própria.

Tabela A1: Parâmetros eletrocinéticos calculados a partir dos parâmetros de ajuste para o FAEOR na referência 27.

Etapa elementar da reação na FAEOR	ϕ_m	κ_m^{FAEOR} valor / s^{-1}
$\text{HCOOH} + 2 * \rightarrow \text{HCOO}_b + \text{H}^+ + e^-$	-0.04	2.40×10^3
$\text{HCOO}_b + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{HCOOH} + 2 *$	0.02	1.48
$\text{HCOO}_b + 2 * \rightarrow \text{HCOO}_m + 3 *$	-	1.10×10^2
$\text{HCOO}_m + * \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^+ + e^- + 2 *$	0.38	6.14×10^{-4}
$\text{HCOO}_m + \text{H}^+ + e^- + 2 * \rightarrow \text{CO}_{ad} + \text{H}_2\text{O} + 2 *$	0.60	1.18×10^5
$\text{H}_2\text{O} + * \rightarrow \text{OH}_{ad} + \text{H}^+ + e^-$	0.40	4.03×10^{-5}
$\text{OH}_{ad} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + *$	0.71	1.59×10^4
$\text{CO}_{ad} + \text{OH}_{ad} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^+ + e^- + 2 *$	0.78	2.55×10^{-7}
$\text{HCOO}^- + * \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^+ + 2e^- + *$	-0.40	2.40×10^3

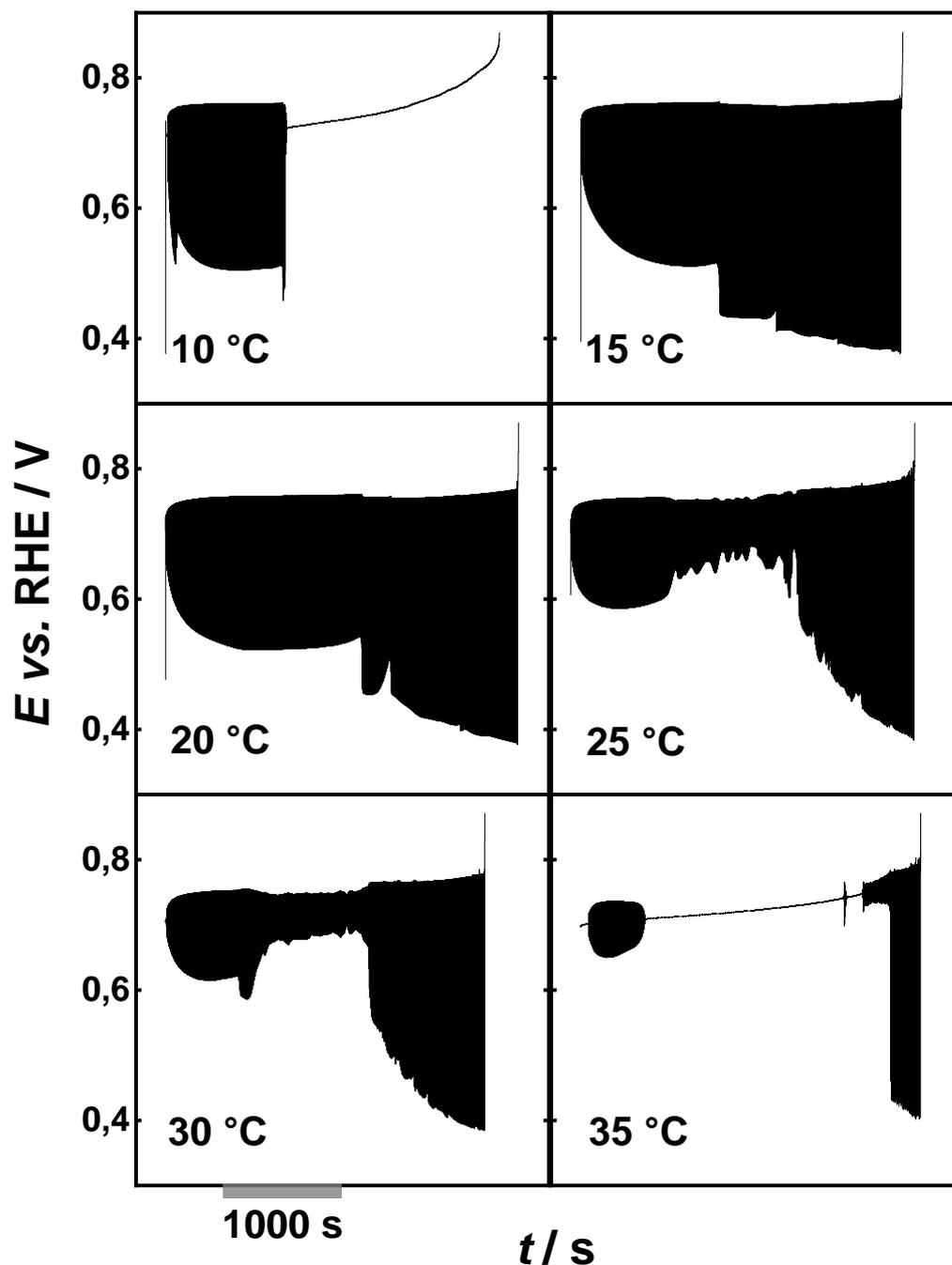
Fonte: autoria própria.

Figura A2: Primeiro ciclo nos perfis voltamétricos de Pt(100) em HClO_4 0,5 mol L^{-1} + CH_3OH 0,5 mol L^{-1} em diferentes temperaturas, velocidade de varredura: 10 mV s^{-1} . A figura inserida corresponde à região ampliada onde a adsorção oxidativa de metanol é observada.



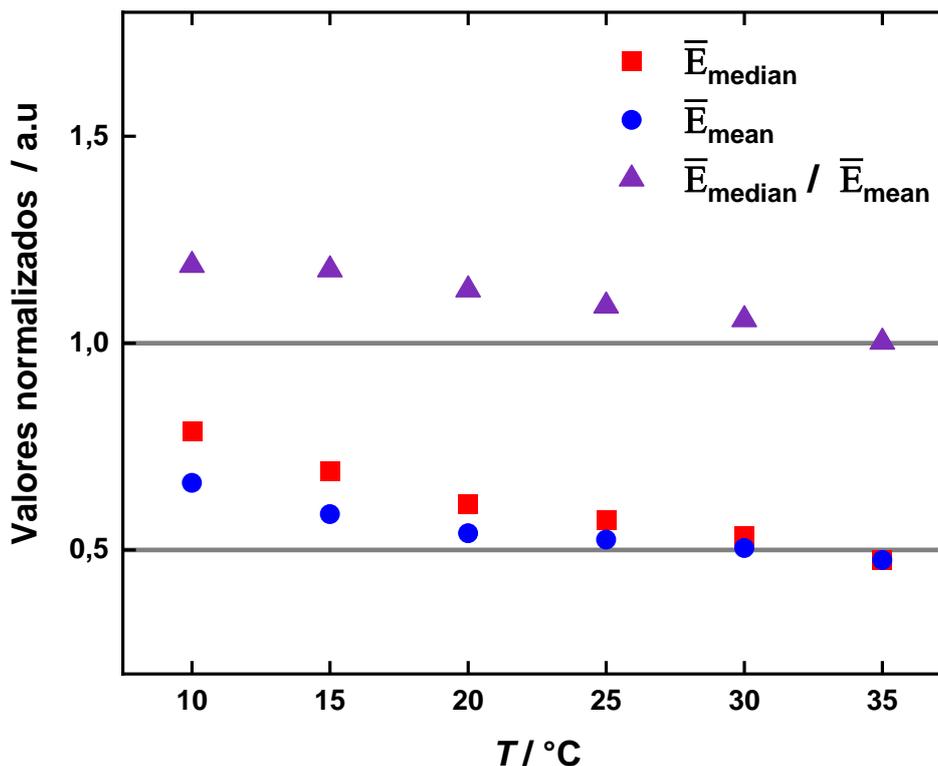
Fonte: adaptado da referência 125.

Figura A3: Séries temporais completas do potencial oscilatório durante a MEOR em Pt(100) em HClO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a uma densidade de corrente normalizada aplicada, j_N , de 0,3 e temperaturas diferentes. O valor de $j_N = 0,3$ corresponde a $0,27 \text{ mA cm}^{-2}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,36 \text{ mA cm}^{-2}$ ($15 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,46 \text{ mA cm}^{-2}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,69 \text{ mA cm}^{-2}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), $0,84 \text{ mA cm}^{-2}$ ($30 \text{ }^\circ\text{C}$) e $1,12 \text{ mA cm}^{-2}$ ($35 \text{ }^\circ\text{C}$).



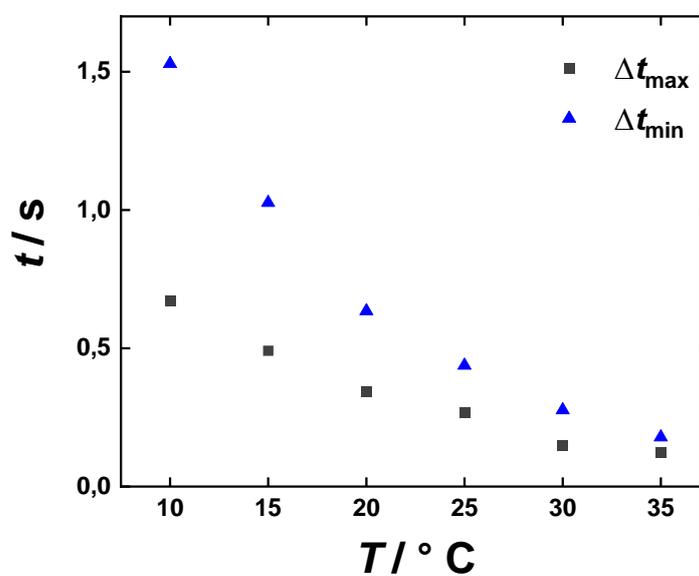
Fonte: adaptado da referência 125.

Figura A4: Valores normalizados para a Mediana (\bar{E}_{median}), média (\bar{E}_{media}) e razão entre \bar{E}_{median} e \bar{E}_{media} da série temporal da Figura 21 em diferentes temperaturas



Fonte: adaptado da referência 125.

Figura A5: Tempo que o eletrodo leva para fazer a transição do potencial mínimo para o máximo (Δt_{max}) e do potencial máximo para o mínimo (Δt_{min}) durante um único ciclo de oscilação da série temporal da Figura 21 em diferentes temperaturas.



Fonte: adaptado da referência 125.