

Alguns aspectos da Eletroxidação de Monóxido de Carbono em superfícies monocristalinas de Platina de baixo e alto índice de Miller.

Camilo Andrea Angelucci

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Ciências (Físico-Química).

Orientador: Prof. Francisco C. Nart

São Carlos, Abril de 2007

Dedicatória

Aos meus pais e

À minha Linda

Agradecimentos

Ao Prof. Francisco C. Nart por me iniciar no meio científico e despertar em mim o gosto pela ciência. Fica a saudade.

Ao Prof. Juan M. Feliu e Enrique Herrero pela amizade, orientação em inúmeras partes desse trabalho e oportunidade de realizar parte dele na Universidad de Alicante.

Ao Instituto de Química de São Carlos que após dez anos agora fecha-se um ciclo.

Aos amigos de laboratório pelas valiosas discussões na hora do cafezinho. Daniela dos Anjos, Roberto Messias, Janaina F. Gomes, Janaina Garcia, Otavio, Valdecir Paganin, Cassandra Sanches, Flavio Colmati, Demetrius Profeti, Kênia Freitas, Melina D'Avilla da Silva, Monise Casanova, Flavio Japonês, Daniel Scooby, Bruno, Gustavo Amorim, Melise.

A Patrícia Soares Santiago pela amizade sempre e a imensa ajuda na impressão.

Ao Dr. Kleber Bergamaski, Eduardo Ciapina, Luciano dos Santos e Prof. Dr. Edson Ticianelli pela correção final, críticas e sugestões.

Aos professores do Grupo de Eletroquímica.

Aos amigos de República: Dr. Fabio H. B. Lima, Dr. Flavio Leandro Souza e Dr. Jackson Dirceu Megiatto e Dr. Frank Nelson Crespilho.

A CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

O agradecimento final aos meus pais, irmãos e a Márcia deve ser diferente. De modo que, provavelmente serei o último em reconhecer que cada um deles contribuiu com ingredientes intelectuais em meu trabalho. No entanto, em graus diferentes, fizeram algo muito mais importante: me permitiram que seguisse adiante e além disso, promoveram a devoção aqui dispensada. Qualquer um que tenha se esforçado em um projeto como esse saberá reconhecer o quanto o custou terminar. Realmente não sei como os agradecer.

ÍNDICE GERAL

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 A Molécula De Monóxido De Carbono	2
1.2 Eletroxidação de Monóxido de Carbono	4
1.3 Comportamento Voltamétrico e Mecanismo de Eletroxidação de CO sobre Eletrodos de Platina	4
1.4 Superfícies Escalonadas	8
2 OBJETIVOS.....	11
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	12
3.1 Reagentes e Soluções	12
3.2 Limpeza dos Materiais	12
3.3 Eletrodos Monocristalinos de Platina.....	13
3.3.1 Estrutura Superficial das Superfícies Monocristalinas.....	13
3.4 Preparação de Superfícies Monocristalinas e Escalonadas	16
3.5 Tratamento Térmico dos Eletrodos	17
3.6 Célula Eletroquímica	18
3.7 Procedimento para Oxidação de Monóxido de Carbono.....	18
3.8 Técnicas Eletroquímicas.....	19
3.9 Instrumental.....	20
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1 Comportamento Voltamétrico de Platina Monocristalina.....	22
4.2 Pt (111).....	22
4.3 Pt(110).....	25
4.4 Pt(s) [n (111) x (111)].....	27
4.5 Eletroxidação de Monóxido de Carbono Dissolvido em solução de Ácido Sulfúrico .	28
4.6 Efeito do Ânion na Oxidação de Monóxido de Carbono	39
4.7 Deslocamento dos Ânions pelo Monóxido de Carbono.....	42
4.8 Comportamento Hidrodinâmico	45
4.9 Modelo Mecanístico para Oxidação de CO _{bulk}	50

4.9.1	Simulação Numérica.....	55
4.9.1.1	Varição dos Parâmetros cinéticos.....	55
4.9.1.2	Efeito da velocidade de Varredura.....	61
4.9.1.3	Efeito da velocidade de rotação.....	63
4.10	Eletroxidação de Monóxido de Carbono em Superfícies Escalonadas de Pt(s)[n (111) x (111)] em Meio Ácido.....	64
5	CONCLUSÃO.....	75
6	BIBLIOGRAFIA	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do modelo de adsorção de CO em metal de transição em duas etapas [3].	3
Figura 2: Modelo estrutural da adsorção de CO em Pt(111) sugerida por Villegas e Weaver [8].	8
Figura 3: Representação das faces de baixo índice de Miller (110), (110) e (111) e modelos de esferas rígidas destas faces em um cristal do sistema cúbico de face centrada...	14
Figura 4: Representação da superfície fcc(553) para ilustrar a estrutura de superfícies $Pt(s)[n(111) \times (111)]$.	15
Figura 5: (a) Representação das faces de alto índice de Miller na zona $[1\bar{1}0]$; (b) triângulo estereográfico mostrando as superfícies utilizadas neste trabalho e (c) modelos de esferas rígidas das faces de alto índice de Miller pertencentes à zona $[1\bar{1}0]$ e intermediárias as faces (111) e (110).	16
Figura 6: Representação geral de uma voltametria cíclica.	20
Figura 7: (a) Eletrodo Rotatório e (b) suporte em PTFE e vidro para fixar o eletrodo de trabalho.	21
Figura 8: Voltamograma cíclico de Pt(111) em soluções de $HClO_4$ 0,1 M, + x M H_2SO_4 , x = 0, 0,001, 0,01 M e 0,1 M H_2SO_4 ; velocidade de varredura: 50 mV/s.	24
Figura 9: Estruturas da superfície de Pt(110) – (1x1) e reconstruída (1x2).	25
Figura 10: Voltamograma cíclico de Pt(110) H_2SO_4 0,1 M; 50 mV/s.	26
Figura 11: Voltamogramas cíclicos de Pt(111), Pt(110) e $Pt(s)[n(111) \times (111)]$ em H_2SO_4 0,1 M; 50 mV/s. O “in-set” representa a carga associada ao pico de orientação (110) em função da densidade de degraus ($\theta_{step} = 1/n - 2/3$).	27
Figura 12: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) e Pt(110) em solução de 0,1 M H_2SO_4 saturada com CO; 20 mV/s; 600 rpm.	29

- Figura 13: (a) Voltamogramas cíclicos de Pt(111) em solução de 0,1 M H₂SO₄ saturada com CO em diferentes velocidades de varredura; 600 rpm. (b) e (c) “inset” para melhor visualização dos detalhes presentes na varredura negativa. 32
- Figura 14: Gráfico da carga de dessorção calculado pela integração do pico catódico na oxidação de CO em diferentes velocidades de varredura. H₂SO₄ 0,1 M, 600 rpm. As linhas horizontais correspondem aos experimentos de deslocamento por CO no mesmo eletrólito. 34
- Figura 15: Voltamogramas cíclicos de Pt(110) em solução de 0,1 M H₂SO₄ saturada por CO em diferentes velocidades de varredura; 600 rpm. As setas indicam o aumento da velocidade de varredura. 35
- Figura 16: Transientes de corrente observados a partir de saltos potencioestáticos de 1,05 V para diferentes potenciais, em solução de 0,1 M H₂SO₄ saturada com CO em Pt(111); 600 rpm. 36
- Figura 17: Gráfico de densidade de carga calculado a partir da integração de experimento de cronoamperometria em diferentes potenciais. Solução: 0,1 M H₂SO₄; 600 rpm; Pt(111). 38
- Figura 18: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) em solução com diferentes ânions, saturada com CO; 20 mV/s; 600 rpm. As setas indicam o sentido da varredura. 40
- Figura 19: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) em solução de (a) 0,1 M HClO₄, (b) 0,1 M HClO₄ + 1 mM H₂SO₄, (c) 0,1 M HClO₄ + 10 mM H₂SO₄, (d) 0,1 M HClO₄ + 1 mM NaCl; saturada por CO em diferentes velocidades de varredura; 600 rpm. As setas indicam o aumento da velocidade de varredura. 43
- Figura 20: Gráfico da carga de dessorção calculada pela integração do pico catódico na oxidação de CO em diferentes velocidades de varredura. H₂SO₄ 0,1 M, 600 rpm. As linhas horizontais correspondem aos experimentos de deslocamento por CO no mesmo eletrólito. 44
- Figura 21: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) em solução de (a) 0,1 M HClO₄ e (b) 0,1 M H₂SO₄ saturada por CO em diferentes velocidades de rotação; 20 mV/s. Inset:

gráfico de j_{lim} vs $\omega^{1/2}$ para oxidação de CO_{bulk} . As setas indicam o aumento da velocidade de rotação.	47
Figura 22: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) em solução de 0,1 M H_2SO_4 saturada por CO em diferentes velocidades de rotação; 500 mV/s.	50
Figura 23: Simulação da voltametria cíclica de eletroxidação de CO_{bulk} proposto pelo modelo mecanístico; 20 mV/s.	56
Figura 24: Cobertura CO e OH durante a voltametria cíclica a 20 mV/s (a) varredura positiva (b) varredura negativa. Os parâmetros aqui utilizados são os mesmos da Figura 23.	57
Figura 25: Simulação de voltametria cíclica da eletroxidação de CO_{bulk} proposto pelo modelo mecanístico para diversos valores da camada de saturação; 20 mV/s. Todos os outros parâmetros se mantêm igual a Tabela 3.	58
Figura 26: Voltametria cíclica da eletroxidação de CO_{bulk} proposto pelo modelo mecanístico para diversos valores de k_{COads} ; 20 mV/s. Todos os outros parâmetros se matem igual a Tabela 3.	60
Figura 27: Simulação de voltametria cíclica da eletroxidação de CO_{bulk} proposto pelo modelo mecanístico para diversos valores de $k_{reação}$; <i>In-set</i> : dependência de θ_{OHads} e θ_{COads} em função do potencial durante a varredura negativa; 20 mV/s. Todos os outros parâmetros se mantêm igual a Tabela 3.	61
Figura 28: Voltametria cíclica da eletroxidação de CO_{bulk} proposto pelo modelo mecanístico para diversas velocidades de varredura. Todos os outros parâmetros estão descritos na Tabela 3.	62
Figura 29: Voltametria linear da eletroxidação de CO_{bulk} proposto pelo modelo mecanístico para diversas velocidades de rotação, Velocidade de varredura: 2000 mV/s As setas indicam aumento da velocidade de rotação. Todos os outros parâmetros estão descritos na Tabela 3.	64
Figura 30: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) e Pt(110) e Pt[n(111)x(111)] em solução de 0,1 M H_2SO_4 saturada com CO; 20 mV/s; 600 rpm.	65

Figura 31: Gráfico do Potencial de pico de ignição (E_{peak}) em função da densidade de degraus nos eletrodos Pt(s) [n(111)x((111))]. a linha contínua representa a dependência linear da densidade de degraus com as abscissas representadas.	66
Figura 32: Gráfico do intervalo entre o pico de ignição e a queda de densidade de corrente ($E_{drop, 1/2wave}$); a linha contínua representa a dependência linear da densidade de degraus com as abscissas representadas.	70
Figura 33: Voltamogramas cíclicos de(a) Pt(10 10 9), (b) Pt(997), (c) Pt(775) (d) Pt(553) (e) Pt(311) em solução de 0,1 M H ₂ SO ₄ saturada por CO em diferentes velocidades de varredura; 600 rpm. As setas indicam o aumento da velocidade de varredura.	72
Figura 34: Gráfico da carga de desorção calculado pela integração do pico catódico na oxidação de CO em diferentes velocidades de varredura em Pt(111), Pt(110) e Pt[n(111)x(111)]. H ₂ SO ₄ 0,1 M, 600 rpm. As linhas horizontais correspondem aos experimentos de deslocamento por CO no mesmo eletrólito incluindo contribuição de carga livre.	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Valores da <i>Constante de Levich</i>	49
Tabela 2: Cargas de deslocamento de (bi)sulfato por CO em diferentes velocidades de rotação.	50
Tabela 3: Valores dos parâmetros utilizados nos cálculos das Eq. 17-22.	55

RESUMO

Oxidação de CO dissolvido em Pt(111) e Pt(110) foi realizada em soluções de ácido sulfúrico e perclórico em eletrodo rotatório em configuração de menisco (HMRDE). O uso de diferentes soluções eletrolíticas revelou a influência do anion na cinética de oxidação. Uma vez oxidada a camada de CO adsorvido, ânions podem adsorver na superfície do eletrodo provocando mudanças na corrente estacionária em potenciais anódicos. Na varredura negativa, os ânions adsorvidos são deslocados da superfície quando a velocidade de oxidação de CO é menor que a velocidade de adsorção de CO. A carga associada a esse deslocamento foi obtida para altas velocidades de varredura, resultado semelhante aos experimentos de deslocamento espécies adsorvidas só que a baixos potenciais.

A oxidação de CO dissolvido também foi realizada em superfícies escalonadas pertencente à série Pt(s)[$n(111) \times (111)$] usando a mesma configuração dos experimentos com eletrodos de baixo índice de Miller em solução de ácido sulfúrico. O perfil voltamétrico não foi significativamente modificado pela presença de defeitos (degraus). No entanto, as curvas são deslocadas para potenciais negativos com o aumento da densidade de degraus. Assim, na varredura positiva, foi observada uma relação linear do potencial de início de oxidação (pico de ignição) e a densidade de degraus para os eletrodos com terraços de largura superior a 5 átomos de Pt. Na varredura negativa, o mesmo comportamento foi observado no potencial onde a reação não é mais favorecida. Neste caso, o eletrodo de Pt(111) mostrou um comportamento distinto das superfícies escalonadas, devido a formação e uma ordenada camada de (bi)sulfato adsorvido. O processo de adsorção de ânion foi também observada na varredura negativa sob altas velocidades de varredura, com cargas relacionadas a dessorção do ânion similares a Pt(111). Apenas para o eletrodo com terraços de largura de 3 átomos mostrou valores similares a Pt(110). Todos os resultados foram analisados em função do mecanismo de reação e o possível efeito dos degraus na formação da camada de adsorção de CO.

Para finalizar, um modelo para a oxidação de CO dissolvido foi proposto usando para isso equações diferenciais que descrevem o comportamento dos processos envolvidos na reação de oxidação. Através das voltametrias cíclicas obtidas pelas simulações foi possível investigar o papel da camada de adsorção de CO, a variação das constantes de velocidade das reações envolvidas e as condições do transporte de massa na resposta eletroquímica. Os resultados mostraram que a oxidação de CO dissolvido é um processo complexo com um delicado balanço das velocidades de reações envolvidas, e o deslocamento de ânions contribui para a velocidade da reação global.

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

