

O PAPEL DOS ÂNIÕES NO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DE SUPERFÍCIES MONOCRISTALINAS DE PLATINA

Janaina Souza-Garcia e Camilo A. Angelucci*

Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Av. dos Estados, 5001, 09210-580 Santo André – SP, Brasil

Recebido em 04/11/2014; aceito em 19/01/2015; publicado na web em 01/04/2015

THE ROLE OF ANIONS IN SINGLE CRYSTAL PLATINUM CYCLIC VOLTAMMOGRAMS. This review examined the state of the art of electrochemical and thermodynamic studies involving characteristic features related to the adsorption of anions present in the electrolyte solutions in contact with platinum single crystals electrodes.

Keywords: platinum; single crystals; anion; adsorption.

INTRODUÇÃO

Desde a publicação em 1980, por Clavilier,^{1,2} de um novo método de obtenção e manejo de eletrodos monocristalinos de platina, conhecido como tratamento térmico por chama, foi possível estudar de modo reproduzível o comportamento intrínseco de vários processos adsorptivos nessas superfícies e observou-se que, inicialmente, muitas interpretações controversas haviam sido propostas em relação aos *processos superficiais* presentes nos voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Pt(hkl).

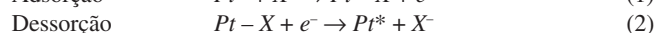
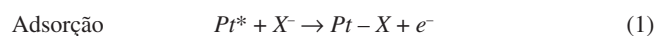
O emprego dessa nova técnica revelou perfis voltamétricos correspondentes aos planos de base de Pt notavelmente diferentes dos obtidos com as técnicas empregadas até então. Os aspectos mais surpreendentes foram obtidos nos voltamogramas correspondentes às superfícies Pt(111) e Pt(100), pela existência de estados de adsorção em uma região de potenciais relativamente altos, nunca observados na voltametria de platina policristalina. A novidade desses estados foi classificada por Clavilier de estados *não-usuais* ou *anômalos*.^{2,3}

Em outras palavras, uma pergunta feita quando se começa a estudar os voltamogramas cíclicos de eletrodos monocristalinos de platina é: qual é o processo superficial responsável pelo perfil voltamétrico dos *estados de adsorção não-usuais*? A estes estados *não-usuais* foram inicialmente atribuídos, em Pt(111), o processo de adsorção/dessorção de 1/3 de uma monocamada de hidrogênio UPD (do inglês: *Under Potential Deposition*), sujeito à adsorção específica do ânion presente.³ No entanto, a hipótese de hidrogênio fortemente adsorvido foi atacada com o argumento que a extraordinária energia de adsorção ($\Delta H \sim 160 \text{ kJ mol}^{-1}$, em Pt(111) em ácido perclórico) exigiria um valor muito acima aquele obtido em experimentos de ultra alto vácuo (46 kJ mol^{-1}) para se explicar a contribuição voltamétrica.^{4,6} Em 1983, Wagner e Ross⁷ conseguiram, por primeira vez, obter um voltamograma satisfatório (tal como o entendemos atualmente) correspondente à superfície de Pt(111) preparada em ultra alto vácuo. Vale destacar que esses autores preferiram explicar os estados *não-usuais* como referentes a um processo redox sofrido por alguma contaminação adsorvida, ainda que não descartassem a possibilidade de adsorção de íons hidroxila (OH⁻).

De fato, utilizando eletrodos preparados por técnicas de ultra alto vácuo e subsequente caracterização mediante LEED (Difração de Elétrons de Baixa Energia) e AES (Espectroscopia Eletrônica Auger) foi possível obter voltamogramas similares ao dos monocristais

descontaminados termicamente.⁸ Estes resultados demonstraram que o tratamento térmico produz superfícies ordenadas e limpas e que o perfil voltamétrico observado é intrínseco a estas superfícies. A partir daí foi possível descartar os efeitos estruturais e as impurezas como causas da aparição dos estados *não-usuais*, o que deixou como alternativa para explicar esses processos *não-usuais* a adsorção de oxigênio (ou espécies oxigenadas), hidrogênio e finalmente os ânions presentes no meio eletrolítico.^{7,9}

Al Jaaf-Golze e colaboradores⁹ atribuíram aos estados de adsorção *não-usuais*, e às referidas correntes voltamétricas, somente a adsorção de ânions (sulfato ou bissulfato) devido à não dependência do potencial com o pH em solução de ácido sulfúrico para Pt(111). A questão central nesta interpretação, baseada no processo simples que é a adsorção de ânions, está claramente em correlacionar os altos valores de densidade de carga e o reduzido intervalo de potencial que aparecem os estados *não-usuais* de adsorção. Geralmente a adsorção de uma espécie carregada ocorre em um largo intervalo de potencial devido a interações repulsivas entre as espécies adsorvidas. Assim, a única maneira de levar em conta o comportamento observado para os estados *não-usuais* seria aceitar a adsorção do ânion e consequente transferência de carga.⁹⁻¹¹



Onde a espécie carregada X⁻ representa um ânion qualquer presente nas adjacências do sítio livre de platina (Pt*). É claro que a representação de X aqui é dependente da composição do eletrólito empregado, como, por exemplo, HSO₄⁻, OH⁻, Cl⁻, entre outros.

De um modo geral, a natureza e a concentração do eletrólito suporte tem um papel fundamental no perfil voltamétrico nos eletrodos monocristalinos, bem como na região de adsorção de hidrogênio, indicando a presença de competição das espécies pelos processos globais de adsorção sobre a superfície de platina.¹²

Os experimentos voltamétricos sozinhos não conseguem explicar e comprovar a presença das várias espécies envolvidas. Dessa maneira, muitas técnicas têm sido empregadas a fim de obter informações dos fenômenos responsáveis pelos estados *não-usuais*. Tem-se realizado medidas com marcadores radioativos,^{13,14} espectroscopia de infravermelho *in situ* (FTIRRAS),¹⁵⁻¹⁷ estudos com microscopia de tunelamento (STM)¹⁸⁻²⁰ e deslocamento de carga com CO.²¹⁻²³ Muitas técnicas geraram interpretações contraditórias, porém, o conjunto dos resultados permite compreender, ainda que não totalmente, os

*e-mail: camilo.angelucci@ufabc.edu.br

fenômenos que ocorrem na interface metal/solução quando um eletrodo de platina é colocado em contato com eletrólitos de diferentes composições.

Independentemente dos aspectos fundamentais, a adsorção de ânions afeta a reatividade de processos com importância prática, como eletrossíntese e deposição de metais, e são efetivos na inibição/promoção de processos corrosivos.²⁴ O processo de adsorção de ânions pode produzir mudanças dramáticas nas propriedades eletrocatalíticas de um determinado metal. Alguns exemplos são a acentuada diminuição na redução de oxigênio molecular ou nitrato em eletrodos de platina, como resultado da adsorção específica de ânions,²⁵⁻²⁷ ou a velocidade do processo de oxidação de CO que depende fortemente da presença de espécies oxigenadas na superfície do eletrodo (OH).²⁸ As interações Ânion/Eletrodo monocristalino são também bons modelos para compreender o comportamento de nanopartículas metálicas frente a reações eletrocatalíticas e de importância fundamental em ciência e tecnologia.^{22,29}

Frente a esses fatores, este trabalho nasceu da necessidade crescente de um material de apoio e revisão para uma área da eletroquímica que vem crescendo a passos largos no Brasil: Eletrocatalise (fundamental e aplicada). A análise e exposição da ampla literatura desenvolvida desde a década de 1980 abordará vários tópicos relacionados com a interface entre eletrodo e solução eletrolítica, envolvendo a adsorção específica de ânions e o estudo termodinâmico desses processos, além da influência dos mesmos na cinética e no mecanismo de algumas reações eletrocatalíticas.

ÂNIONS POLIATÔMICOS

Desde a descoberta do *tratamento térmico por chama*,^{1,2} o progresso da metodologia de preparação de monocristais de metais nobres tem sido contínua e, hoje, é possível obter superfícies monocristalinas com presença de cada vez menos defeitos influentes para experimentos eletroquímicos. Outro fato a ser destacado é que a pureza das soluções empregadas nestes experimentos também progrediu nessas últimas décadas e, como consequência, os perfis voltamétricos presentes hoje nos experimentos eletroquímicos exibem características cada vez mais nítidas, simétricas e reprodutivas.

Com respeito à presença de picos voltamétricos associados à existência de defeitos de orientação (110) e (100) na região de adsorção de hidrogênio para eletrodos de Pt(111), os defeitos podem ser

minimizados após polimento e subsequente tratamento da superfície. Apesar dos progressos apresentados nessas últimas décadas, o perfil voltamétrico de eletrodos monocristalinos de platina tem ainda algumas controvérsias que serão consideradas no decorrer deste trabalho. Não serão abordadas aqui a correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos de Pt, fato que já foi elucidado por Santos *et al.*,³⁰ e sim o papel dos ânions em toda a região voltamétrica na presença ou não de outros processos de adsorção.

PERCLORATO (ClO₄⁻) E SULFATO (SO₄²⁻)

Uma ilustração de que a interação com a superfície metálica de diferentes ânions presentes no eletrólito suporte pode gerar perfis voltamétricos bastante distintos pode ser observada na Figura 1.

Dentre os oxianions, o perclorato é considerado um ânion que não se coordena (ou possui fraca coordenação) à superfície eletródica,³² o que significa que esses ânions se mantêm na parte difusa da dupla camada elétrica em potenciais superiores ao potencial de carga zero.³³ O perfil voltamétrico mostrado na Figura 1 (a) é conhecido como “borboleta”. Outros ácidos, como o ácido fluorídrico (HF)^{7,34,35} e o ácido trifluorometanosulfônico (HCF₃SO₃),³⁶ também apresentam um comportamento voltamétrico observado para o ácido perclórico. O interessante em utilizar ânions que não se adsorvem especificamente sobre a superfície de platina é que um componente diferente no eletrólito suporte com adsorção específica deve ser considerado presente na solução se o voltamograma se mostra distinto do que se vê para os perfis voltamétricos nos três planos de base de platina (veja Figura 1 (a), (b) e (c) para 0,1 mol L⁻¹ HClO₄). Por mostrar perfis tão característicos para cada geometria superficial, os voltamogramas cíclicos dessas superfícies são comumente relatados como a impressão digital do eletrodo.

Não está claro porque o (bi)sulfato se adsorve especificamente e o perclorato não, particularmente por serem ambas espécies isoeletrônicas. Uma teoria proposta é que o enxofre no (bi)sulfato³⁷ tem uma maior retrodoação que o cloro do perclorato junto ao metal da superfície. Esta retrodoação origina-se de uma menor **diferença de energia** entre os orbitais HOMO-LUMO no (bi)sulfato que no perclorato.³⁸ Estudos mostraram que a densidade de carga ao redor do átomo de enxofre é maior que no cloro. A baixa densidade de carga sobre o cloro no perclorato tem sido usada para explicar a baixa

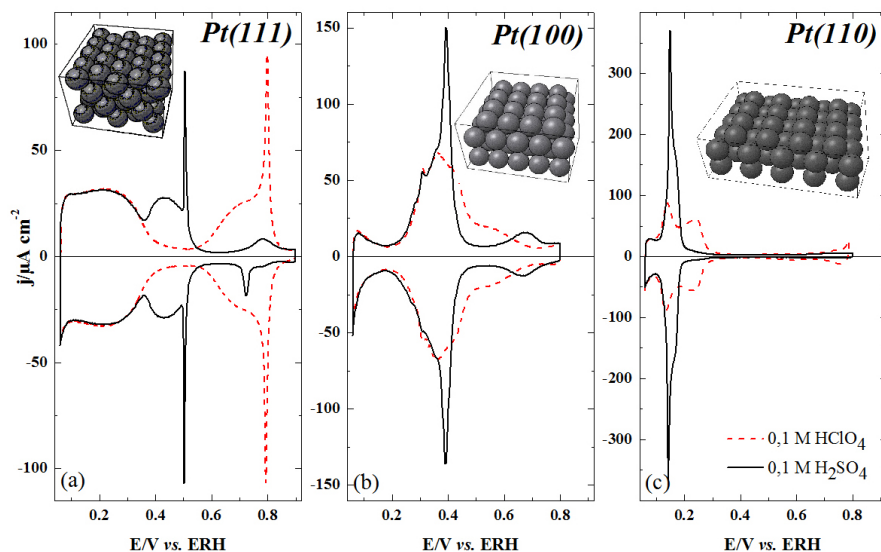


Figura 1. Estado da arte dos voltamogramas de (a) Pt(111), (b) Pt(100) e (c) Pt(110) em 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ (linha tracejada) e 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄ (linha contínua). As estruturas referentes às geometrias superficiais foram obtidas a partir de Ref. 31. Velocidade de Varredura: 50 mV s⁻¹

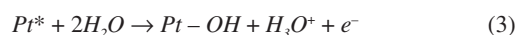
energia de ligação do perclorato quando comparado ao (bi)sulfato.³⁹ Este comportamento foi também observado por Attard *et al.*³⁸ a partir de estudos teóricos, mostrando que as estruturas e a polarizabilidade de espécies isoeletrônicas como ClO_4^- , HSO_4^- e H_2PO_4^- não são os fatores predominantes na força da adsorção específica para esses íons, e sim a diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO.

Pt(111)

A discussão do perfil voltamétrico de um eletrodo de platina em solução de ácido perclórico será iniciada com a superfície Pt(111), cujo voltamograma pode ser facilmente dividido em três regiões: uma abrangendo potenciais abaixo de 0,4 V, conhecida como região de adsorção de hidrogênio, outra em potenciais acima de 0,5 V, chamada de região de estados *não-usuais* e, entre essas duas zonas, está a região de dupla camada elétrica, onde, geralmente, se aceita que a superfície esteja apenas recoberta por moléculas de água. A mesma interpretação não pode ser estendida para as superfícies de Pt(100) e Pt(110), já que os processos de adsorção de ânions e hidrogênio estão sobrepostos no mesmo intervalo de potencial (entre 0,2 – 0,7 V para Pt(100) e 0,05 – 0,35 V para Pt(110)).

Note que a região de hidrogênio em Pt(111) não é afetada pela presença dos íons (bi)sulfato, fato que foi claramente comprovado com o uso da técnica de deslocamento de carga por monóxido de carbono, indicando um valor de 152 μC em 0,08 V para ambos os eletrólitos.⁴⁰

A origem dos estados *não-usuais* em Pt(111) na presença de íons perclorato ainda é tema de muita discussão, o que, no entanto, contrasta com os poucos estudos que trazem informações mais detalhadas. O fato é que, acima de 0,35 V, experiências com deslocamento de carga mostram transientes de corrente negativa,^{23,41,42} indicando que a partir desse potencial espécies com carga negativa já estão adsorvidas sobre a superfície do eletrodo. No caso em questão, as espécies presentes no meio eletrolítico são íons perclorato, água e hidrônio. Para responder ao comportamento observado resta associar a presença de ClO_4^- e OH adsorvido proveniente da dissociação de água:



De fato, medidas de impedância mostraram que a adsorção de OH em Pt(111) envolve ao menos dois fenômenos adsorvivos:⁴³ um envolvendo uma resistência à transferência de carga e outro um comportamento limitado por difusão quando a concentração de H^+ em solução decresce a $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, sugerindo que este fenômeno pode ser atribuído à adsorção de OH da dissociação da água.

No entanto, uma vez que o íon ClO_4^- não se adsorve especificamente sobre Pt, é dada a responsabilidade aos estados *não-usuais* à oxidação da superfície de platina proveniente da formação de OH adsorvido. Isto está consistente com a dependência destes estados de adsorção com o pH, uma vez que se deslocam 60 mV por unidade de pH.^{9,44} No entanto, Ito *et al.*,^{45,46} utilizando espectroscopia de infravermelho *in situ*, alegam que o íon perclorato se adsorve em Pt(111) no intervalo de potencial entre 0,3 e 0,6 V, evidenciado por uma banda entre 1220 e 1250 cm^{-1} . Da mesma forma, Markinovic *et al.*⁴⁷ reportaram a co-adsorção de perclorato induzido pela deposição UPD de átomos de Tl sobre Pt(111).

É possível observar que o formato borboleta dos voltamogramas de Pt(111) consiste em uma pré-onda seguido por um pico agudo: 0,8 V em 0,1 mol L^{-1} HClO_4 e 0,49 V em 0,1 mol L^{-1} H_2SO_4 . Muitos trabalhos relacionam este formato com a formação de uma estrutura bidimensional de longa ordem dos adsorbatos sobre a superfície de Pt(111) e, o pico agudo, seria a resposta de uma transição entre as fases desordenada/ordenada dos adsorbatos.^{48,49} No entanto, para Pt(111) em HClO_4 , a estrutura formada por OH adsorvido (OH_{ads}) é

desconhecida. Hamm *et al.*,⁵⁰ utilizando técnicas *ex-situ*, relataram muito brevemente em seu artigo a presença de estrutura (2x2) com cobertura de $\theta_{\text{OH}}=0,5$ da superfície, mas nenhum detalhe mais específico foi encontrado em publicações futuras, como haviam mencionado. Climent *et al.*,⁵¹ por meio de análise termodinâmica de voltamogramas de Pt(111) em 0,1 mol L^{-1} HClO_4 , obtiveram o máximo de cobertura de OH_{ads} de $\theta_{\text{OH}}=0,45$. Já Koper *et al.*,^{48,49} utilizando simulações de Monte Carlo, mostraram que, ao se usar um modelo de estrutura superficial p(2x2) com $\theta_{\text{OH}}=0,25$ para OH_{ads} , o perfil voltamétrico se mostrava bastante similar ao da Pt(111) em ácido perclórico.

Um fato a ser notado é que a concentração superficial dos adsorbatos é dependente do potencial aplicado ao eletrodo. Esta observação fica bastante clara ao se analisar a Figura 2, extraída da Referência⁵² que correlaciona a concentração superficial de diferentes adsorbatos com o potencial. Nota-se que a adsorção do íon hidroxila inicia-se em aproximadamente 0,55 V, mesmo potencial em que se dá início a formação dos estados *não-usuais* no voltamograma cíclico (Figura 1 (a)).

Diante dos resultados apresentados a respeito da cobertura superficial é de se esperar que a camada de adsorbatos formada na superfície de Pt(111) em HClO_4 (acima de 0,4 V vs. ERH) seja formada por uma mistura de água e íons OH_{ads} .⁵³⁻⁵⁵ Estruturas adsorvidas por OH e co-adsorvidas água-OH foram estudadas tanto experimental (em condições de ultra-alto-vácuo)⁵⁶⁻⁵⁸ como teoricamente,^{53,55,59} mostrando que a estrutura superficial formada por $\text{OH}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$ é energeticamente mais favorável comparada com as espécies segregadas, o que pode ser justificado pela habilidade de ambas as espécies de formar ligações hidrogênio.^{60,61} Por fim, em meio ácido, não é esperado que OH_{ads} seja formado a partir de OH proveniente da solução, mas sim, muito provavelmente, a partir de moléculas de água adsorvidas que competem pelos mesmos sítios de adsorção linear.

Outro ponto importante a ressaltar é o pico agudo presente em 0,8 V que, para alguns autores, está relacionado à presença de íons cloreto provenientes da própria decomposição de perclorato, mesmo em soluções de altíssima pureza.⁶²⁻⁶⁴ Contudo, em um trabalho mais recente de Berna *et al.*,⁶⁵ utilizando considerações simples com respeito à limitação de transporte de massa, foi demonstrado que é possível descartar a adsorção específica de ânions, como o cloreto, como responsável por esse comportamento voltamétrico.

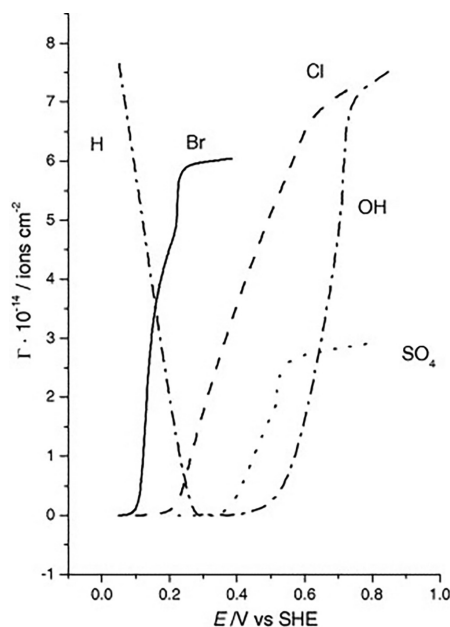


Figura 2. Excesso superficial de cloreto, brometo e (bi)sulfato em Pt(111) em 0,1 mol L^{-1} HClO_4 calculado por análise termodinâmica. Esta Figura foi extraída da Ref. 52 com permissão de reprodução da Editora Elsevier

Ainda com relação ao pico agudo em 0,8 V, este se mostra extremamente sensível à presença de degraus, ou defeitos, na superfície eletrodica. Um grande número de artigos deu especial atenção à variação da extensão de terraços (111) com degraus monoatômicos de orientação (111) e (100).^{41,66-69} Todos eles apontam que, tanto os processos de adsorção de hidrogênio, como os de adsorção de ânions, são fortemente dependentes da densidade de defeitos nos eletrodos e que este pico agudo presente no perfil borboleta (tanto para sulfato quanto para perclorato) diminui com o aumento da densidade de degraus, desaparecendo quando os terraços são menores que 10 átomos de largura.

Avaliando mais profundamente o voltamograma da Pt(111) na presença de íons (bi)sulfato, um íon que se considera possuir adsorção específica sobre a superfície de platina, deve-se considerar mais uma complexidade: este íon, assim como o fosfato (que abordaremos mais adiante), em solução aquosa, se apresenta com mais do que uma dissociação, ou seja, possui diferentes equilíbrios ácido-base em solução e, possivelmente, também junto à superfície do eletrodo, requerendo um cuidado especial na escolha das condições experimentais, como tem sido reportado em diversos trabalhos.

Ao longo desse trabalho referencia-se o ânion presente na superfície eletrodica como (bi)sulfato, uma vez que ainda não há um consenso de qual espécie – sulfato (SO_4^{2-}) e/ou bissulfato (HSO_4^-) – está adsorvida. O interessante é que, enquanto para o perclorato a determinação da estrutura formada pelo adsorbato não foi ainda possível, para os íons (bi)sulfato em solução aquosa foi observado que estes se adsorvem em um grande número de superfícies metálicas (Pt,^{18,20,70,71} Pd,^{72,73} Au,⁷⁴ Cu¹⁹ e Rh⁷⁵) formando estruturas de longa ordem. Para tanto, estudos em STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) mostraram que sobre essas superfícies é observado uma estrutura superficial de $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ relacionado à adsorção ordenada de (bi)sulfato.^{18-20,70-72,74,75} A cobertura correspondente a esta camada de adsorbatos está relacionada à adsorção do (bi)sulfato através de três oxigênios com 0,2 espécie adsorvida por cada átomo de metal. A Figura 3 representa a cobertura de íons (bi)sulfato conforme sugerido pelas referências^{72,73,75}.

A partir da Figura 1 (a) nota-se que os estados *não-usuais* no voltamograma cíclico da Pt(111) em ácido sulfúrico estão deslocados para potenciais mais negativos quando comparados com ácido perclórico. Este deslocamento é característico da adsorção específica do ânion presente no eletrólito. Observa-se nitidamente a separação entre a região de adsorção de hidrogênio (entre 0,05 e 0,4 V) e a região dos estados *não-usuais*, caracterizada pelo formato borboleta, que compreende desde a pré-onda (<0,4 V) até o pico agudo em 0,49 V.

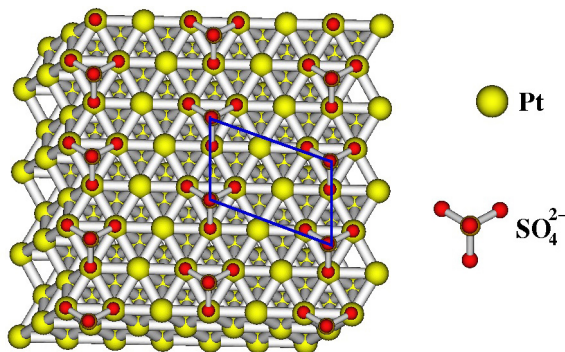


Figura 3. Modelo para representar a estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ para adsorção de sulfato em uma superfície de geometria (111), como sugerido pelas Ref. 72, 73, 75

Para avaliar a concentração superficial de (bi)sulfato em platina, dois métodos têm sido usados para medir sua concentração: método radioquímico e análise termodinâmica da densidade de carga

superficial, levando a resultados distintos. Savich *et al.*⁷⁶ mostraram que a maior concentração de (bi)sulfato monitorado por radiotraçadores foi de aproximadamente $2,5 \times 10^{14}$ íons cm^{-2} , enquanto a análise termodinâmica determinada por cronocoulometria resultou num máximo de concentração superficial de 5×10^{14} íons cm^{-2} . Para analisar a cobertura dessa camada de adsorbato formada por (bi)sulfato deve-se lembrar que a densidade de átomos superficiais na Pt(111) é de $1,5 \times 10^{15}$ átomos cm^{-2} . Assim, a cobertura correspondente à adsorção de (bi)sulfato é de aproximadamente 0,15 monocamada (ML) a partir de radiotraçadores e 0,3 ML pela análise termodinâmica. Kolics e Wieckowski,¹⁴ repetindo as medidas de radiotraçadores, chegaram a um novo valor de concentração máxima de (bi)sulfato de $3,2 \times 10^{14}$ íons cm^{-2} ou 0,2 ML. De fato, utilizando estudos termodinâmicos, Herrero *et al.*⁷⁷ encontraram um valor muito similar a este, de aproximadamente $3,0 \times 10^{14}$ íons cm^{-2} , o que mostra ótima concordância com os valores encontrados a partir de análise de imagens de STM.^{18,20,70,71}

Assim, como abordado para o ânion perclorato, o pico agudo presente em aproximadamente 0,5 V (Veja Figura 1(a)) no voltamograma de Pt(111) em H_2SO_4 está relacionado à transição de fase de um estado desordenado para um estado ordenado de (bi)sulfato e água adsorvidos.^{18,20,70,71} Este processo, que envolve aproximadamente $6 \mu\text{C cm}^{-2}$, seria responsável apenas pela corrente capacitiva proveniente da transição de fase.⁷⁰ Koper e Lukkien⁷⁸ associam o pico agudo à transição para a fase ordenada, o que levaria à acomodação de mais adsorbatos.

De volta à Figura 2, é possível notar que a adsorção de (bi)sulfato sobre Pt(111) inicia-se logo após o término da região de hidrogênio, aumentando com o aumento do potencial até um valor máximo de aproximadamente 3×10^{14} íons cm^{-2} . Vale ressaltar que a transição de fase associada ao pico agudo em 0,49 V se dá exatamente após a cobertura de (bi)sulfato alcançar seu valor máximo.

Um fato importante a ser relatado é que, além da adsorção de (bi)sulfato sobre a superfície de Pt(111), estudos relatam que haveria também a co-adsorção de moléculas de água e cátions hidrônio (H_3O^+) na estrutura $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$.^{16,17,70,79-82} Diante disso, é razoável assumir que ligações de hidrogênio tem papel fundamental na estabilização da estrutura superficial formada pelos adsorbatos, reduzindo as forças coulômbicas entre as moléculas de (bi)sulfato adsorvidas.^{79,83} Mesmo que os cátions hidrônio não formem uma ligação forte com a superfície de platina, mas se mantenham dentro da dupla camada elétrica como espécies hidratadas, as fortes interações eletrostáticas entre os ânions adsorvidos especificamente e as cargas positivas do metal seriam minimizadas pela presença de uma espécie de carga positiva. Kolics e Wieckowski¹⁴ mostraram que o número de carga parcial formal para (bi)sulfato adsorvido seria de -1,7. O valor de carga restante de -0,3 estaria relacionado à co-adsorção do cátion hidrônio com o ânion sulfato (SO_4^{2-}) e/ou devido à retrodoação da platina para o átomo de enxofre. Braunschweig e Daum¹⁸ encontraram valores de carga entre -1,4 e -1,6 por íon adsorvido. Já Herrero *et al.*,⁷⁷ a partir de análise termodinâmica de voltamogramas cíclicos de Pt(111) em diferentes concentrações de H_2SO_4 , obtiveram um valor de aproximadamente -2 para o número de carga por íon adsorvido.

No entanto, apesar do uso de técnicas bastante poderosas, como: STM, análises termodinâmicas e radiotraçadores (apresentados até então), para o estudo da natureza e identidade das espécies adsorvidas, o uso de espectroscopia de infravermelho *in situ* (FTIR) pode ser considerado uma das melhores ferramentas para elucidar o problema. Deve-se considerar que, em sistemas complexos com mais de uma dissociação, como é o caso de soluções de ácido sulfúrico e ácido fosfórico (que abordaremos mais adiante), existem diferentes equilíbrios ácido-base em solução e, possivelmente, também junto à superfície do eletrodo.

Apesar de os espectros infravermelho do (bi)sulfato e do sulfato em solução serem marcadamente diferentes, a determinação quando estes se encontram adsorvidos à superfície se torna mais complicada, dependendo se a ligação com a superfície envolve um, dois ou três átomos de oxigênio.^{15,16,79,81,83-86} Dessa forma, dos trabalhos publicados até então, ainda não há um consenso de qual espécie (HSO_4^- ou SO_4^{2-}) compõe a camada de adsorção em Pt(111) em ácido sulfúrico. Os trabalhos de Faguy *et al.*⁷⁹ e Sawatari *et al.*⁴⁵ mostraram que os espectros de infravermelho correspondem à adsorção preferencial de bissulfato (HSO_4^-), enquanto que Nart *et al.*^{15,16,86} propuseram que sulfato seria o responsável pelo comportamento espectroscópico. Mais recentemente, Su *et al.*⁸⁴ utilizando infravermelho *in situ*, mostraram que em Pt(111) em soluções de ácido sulfúrico, no intervalo de pH entre 1 e 6, a espécie adsorvida preferencialmente é o sulfato. Esta afirmação está de acordo com os resultados obtidos a partir de análise termodinâmica⁸⁷ e com radiotraçadores.¹⁴

Deve-se ressaltar também a presença do pequeno pico irreversível localizado em 0,75 V (varredura anódica). Sua natureza é controversa e seu perfil tem sido relacionado à oxidação dissociativa da água presente na camada de sulfatos. Não obstante, foi demonstrada a influência de cátions alcalinos em sua reversibilidade, o que mostra a complexidade estrutural da camada de ânions.⁸⁸

Pt(100) e Pt(110)

Para Pt(100) e Pt(110) (Figura 1 (b) e (c), respectivamente) nota-se claramente uma diferença no perfil voltamétrico em relação à Pt(111). Isso mostra a especificidade de processos de adsorção em função da estrutura cristalina superficial do eletrodo.^{21,89}

O voltamograma cíclico correspondente à Pt(100) em 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄ é dominado pela presença de um pequeno pico em 0,30 V, seguido de um pico agudo centrado em 0,39 V. De acordo com Rodes *et al.*,⁹⁰ o pico em 0,30 V corresponde à adsorção de hidrogênio em defeitos presentes na superfície, causados pela adsorção de oxigênio durante o tratamento térmico do eletrodo. Já na presença de íons perclorato, o pico antes agudo se estende até 0,6 V.

Na Figura 1 estão também os voltamogramas cíclicos correspondentes à superfície de Pt(110) em soluções de 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄ e 0,1 mol L⁻¹ HClO₄. Observa-se que na presença do íon (bi)sulfato há um pico bastante agudo e reversível em 0,15 V e um ombro em 0,17 V seguido por uma densidade de corrente constante no intervalo de 0,3 e 0,6 V.

Já na ausência de adsorção específica (0,1 mol L⁻¹ HClO₄), o pico antes agudo dá lugar a dois picos menos acentuados em 0,14 V e 0,24 V. A interpretação do voltamograma para essa superfície é menos controversa que a da Pt(111), e experimentos com deslocamento de carga com monóxido de carbono mostraram que o perfil voltamétrico é devido a processos acoplados de adsorção/dessorção de uma monocamada de hidrogênio adsorvido junto com a dessorção/adsorção de ânions (bi)sulfato ou OH⁻, em meio H₂SO₄ ou HClO₄, respectivamente.^{21,40,89,91}

A partir dos voltamogramas cíclicos presentes na Figura 1 é possível analisar melhor a natureza da transferência de carga dos processos de adsorção. Para isso, uma alternativa é utilizar valores de densidade de carga obtidos através da integração dos voltamogramas, como está mostrado na Figura 4. Como habitual, a densidade de carga no eletrodo aumenta com o potencial. No entanto, a quantidade de hidrogênio adsorvido diminui até que cruza o eixo de potencial num valor que corresponde ao potencial de carga total zero (*pctz*). A partir deste ponto a adsorção de ânions passa a ser favorecida. Este ponto é definido quando a soma do excesso de carga superficial, da densidade de carga transferida no processo de adsorção e a densidade de carga livre é igual a zero.^{41,92}

Em geral, na ausência de quimissorção de ânions, a formação de OH_{ads} em Pt(111), Pt(100) e Pt(110) se dá em uma larga região de potenciais acima do *pctz* dessas superfícies, mas antes do início da formação de fases óxido.⁵¹ A partir dos *pctz*^{41,93} dessas superfícies identificam-se os potenciais onde ocorre a adsorção dos ânions e de hidrogênio. O perfil da densidade de carga mostra que, como discutido anteriormente, para Pt(111) as regiões de adsorção de hidrogênio e OH estão separadas enquanto que para Pt(100) e Pt(110) estes processos se sobrepõem. Analisando os valores de *pctz*, observa-se que a adsorção de OH ocorre em potenciais mais negativos para Pt(110), seguido por Pt(111) e Pt(100).

Estudos mostram uma relação entre o *pctz* e a função trabalho da superfície. Como a função trabalho diminui para superfícies com defeitos, o *pctz* também diminui. Sendo Pt(110) uma escalonada de (111)×(111), isso explica seu menor *pctz* em relação à Pt(111). Contudo, essa correlação entre o *pctz* e a função trabalho deve ser tratada de forma qualitativa, visto que a precisão da determinação do primeiro é significativamente maior que do segundo, além do fato de um (*pctz*) ser determinado em ambiente eletroquímico e o segundo em ultra-alto vácuo. Sabe-se que a comparação entre resultados destes dois ambientes deve ser feita com cautela, visto que não está claro se as superfícies obtidas são idênticas, embora a temperatura e a pressão sejam bastante diferentes em cada caso.⁹⁴

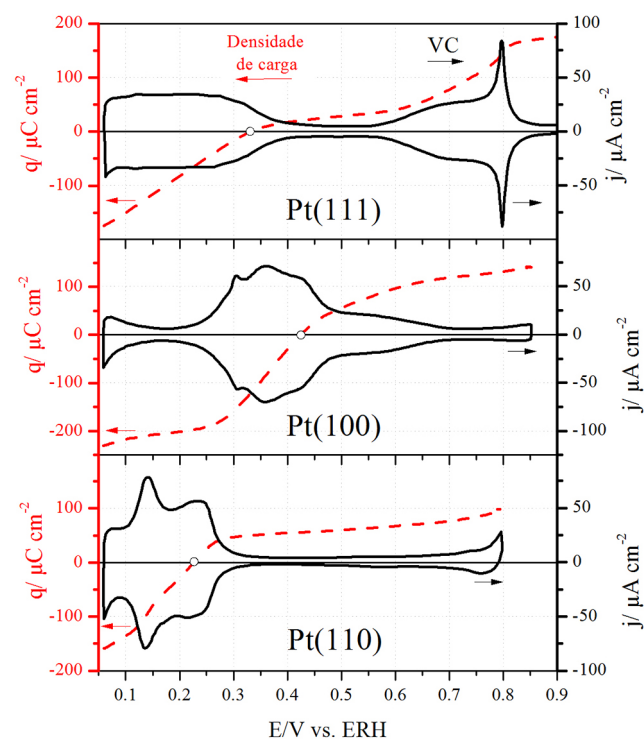


Figura 4. Densidade de carga total (eixo da esquerda) para Pt(hkl) em 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ obtidos através da integração da varredura positiva dos voltamogramas (eixo da direita). Os valores de potencial que as curvas cruzam o eixo de $q=0$ são considerados como o potencial de carga total zero (*pctz*)

Em estudos termodinâmicos de adsorção de sulfatos em Pt(s) [n(111)×(111)], Mostany *et al.*⁹⁵ mostraram que os ânions (bi)sulfato se adsorvem preferencialmente nos terraços. Esse fato pode ser explicado pela geometria de adsorção de sulfato nos sítios de Pt. Sabe-se que a estrutura dos sítios determina a geometria de adsorção. A simetria mais provável para (bi)sulfato em Pt(111) é a C_{3v}, devido à boa correlação entre as distâncias oxigênio-oxigênio e os átomos de Pt no empacotamento hexagonal da face (111).^{16,69} Para Pt(110) e Pt(100) a adsorção via três átomos de oxigênio não é permitida e a adsorção

via dois oxigênios se torna preferencial.^{15,68,69} De fato, em estudos com radiotraçadores,¹³ foi mostrada a vantagem estrutural da superfície de Pt(111) na adsorção de (bi)sulfato com respeito a Pt(100), o que explica a maior concentração superficial de ânions em Pt(111).

ÍONS FOSFATO (PO_4^{3-}), ACETATO (CH_3COO^-) e TETRAFLUOROBORATO (BF_4^-)

A complexidade destes sistemas com mais do que uma dissociação e diferentes equilíbrios ácido-base em solução e, possivelmente, junto à superfície do eletrodo, requerem um cuidado especial na escolha das condições experimentais, como tem sido reportado em diversos trabalhos.^{15,96} As condições do equilíbrio ácido-base junto à superfície do eletrodo de Pt(111) são pouco convencionais, podendo adsorver espécies que, em meio ácido, não existem.^{97,98} Este resultado levaria à hipótese já sustentada anteriormente¹⁶ de que em Pt(111) o íon sulfato encontra-se completamente dissociado.

Na Figura 5 estão presentes os voltamogramas cíclicos de Pt(111) na ausência e presença de íons fosfato. Ao comparar esses dois voltamogramas é possível ver claramente a região de estados *não-usuais* deslocados para potenciais mais negativos na presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de fosfato. A força de adsorção desse íon em Pt(111) é comparada à do íon sulfato, no entanto, por apresentar pelo menos três possíveis formas dissociadas em solução, os estudos que tratam desse ânion são sempre realizados na presença de pH bastante controlado, fato que o pico largo e reversível por volta de $0,45 \text{ V}$ ($\text{pH} < 1$, veja Figura 5) se desloca para potenciais mais positivos com o aumento do pH.^{96,99,100} A partir de resultados de infravermelho⁹⁶ foi observado que, em valores de pH inferiores a 5, H_2PO_4^- é a espécie predominante e, com o aumento do potencial, essa espécie tende a se dissociar a HPO_4^{2-} . Realmente, estudos termodinâmicos para várias concentrações de fosfato em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ corroboram este resultado mostrando que o número de carga parcial formal é próxima de 2, o que sugere que, nestas condições, a espécie adsorvida é o hidrogenofosfato.⁹⁷

Já o ânion acetato, que desperta um interesse especial por ser um importante subproduto da oxidação de etanol em platina,^{101,102} é um ânion que se adsorve sobre Pt com relativa força de adsorção e os mecanismos reacionais que envolvem a formação de ácido acético não são considerados favoráveis, uma vez que essas espécies não podem ser eletrooxidadas. O ânion acetato em solução ácida se encontra majoritariamente em forma neutra (CH_3COOH), o que pode deixar a discussão menos complicada se comparado a ânions com vários estados de ionização (sulfato e fosfato). A partir do voltamograma presente na Figura 5 é possível inferir, com base nos argumentos discutidos até agora, que a região de estados *não-usuais* é perturbada na presença de íons acetato, com comportamento bastante similar ao do fosfato. Fica confirmado que os estados *não-usuais* se mostram deslocados para potenciais mais negativos quando comparado com o voltamograma na presença apenas de íons perclorato. De fato, a presença de um íon com adsorção específica tende a deslocar os estados *não-usuais* para potenciais inferiores, e esta dependência está relacionada com a força de adsorção do ânion. No entanto, para se obter informações diretas a respeito da natureza do ânion adsorvido, alguns estudos foram realizados com ajuda de técnicas espectroscópicas como ATR SEIRAS^{101,103} e FTIRRAS.^{104,105}

Shin *et al.*¹⁰⁶ notou que o acetato se adsorve sobre superfícies de Pt(111) e Pt(335) durante a eletroxidação de etanol. O mesmo foi observado por Iwasita e colaboradores¹⁰⁷ para uma banda de baixa intensidade por volta de 1402 cm^{-1} , que foi relacionada com acetato adsorvido. Mais recentemente, estudos utilizando espectroscopia de geração de fótons de frequência soma (SFG) sugeriram que a formação da camada de adsorbato na presença de acetato é menos ordenada que em Au, indicando que há uma camada de água interfacial que

separa o eletrodo de platina e a camada de acetato.¹⁰⁸ Esta camada seria formada pela primeira esfera de solvatação do íon acetato. Os autores também fazem uma correlação com resultados teóricos¹⁰⁹ mostrando que íons em água podem compartilhar sua carga com toda a esfera de solvatação que o envolve, o que poderia levar à adsorção da espécie acetato junto com a sua camada de solvatação na superfície do eletrodo. O mesmo não ocorreria sobre superfície de Au, ao qual o ânion acetato estaria adsorvido pelos dois oxigênios (bidentado).

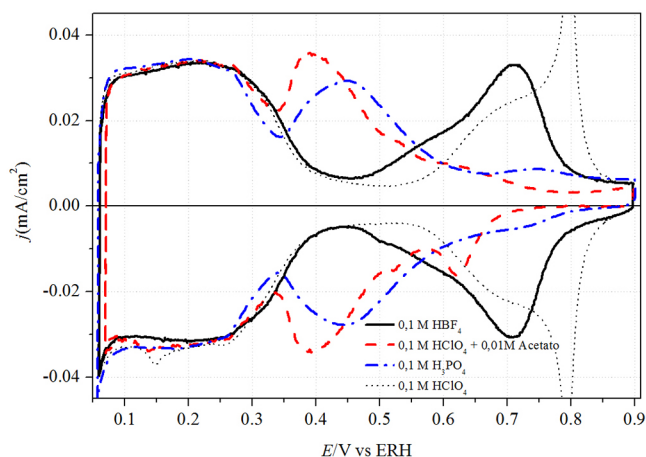


Figura 5. Voltamogramas cíclicos de Pt(111) na presença de diferentes ânions: $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HBF}_4$ (preto), $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ acetato de sódio (vermelho), $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ (azul) e $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ (tracejado). Velocidade de Varredura: 50 mV s^{-1}

Ao contrário de ânions que se adsorvem especificamente, para aqueles que não se coordenam à superfície o perfil voltamétrico (formato borboleta) revela contribuições nos estados *não-usuais* relacionado a adsorção de OH, como é visto para ácido perclórico, ácido fluorídrico^{7,34,35,110} e ácido trifluorometanosulfônico (HCF_3SO_3).³⁶

Já o ânion tetrafluoroborato (BF_4^-) despertou algum interesse da comunidade eletroquímica nos últimos anos por possui caráter similar ao perclorato quando considerada a dispersão de carga negativa sobre todo o ânion. Alguns trabalhos utilizaram o BF_4^- como eletrólito suporte para experimentos, utilizando eletrodos policristalinos de platina.¹¹¹⁻¹¹³ No entanto, o comportamento deste íon foi pouco estudado sobre eletrodos monocristalinos de platina.

Angelucci *et al.*¹¹⁴ publicaram resultados mostrando o perfil voltamétrico de Pt(111), Pt(100) e Pt(110) na presença de BF_4^- em diferentes concentrações. Como mostra a Figura 5, o ânion BF_4^- se adsorve em Pt(111) com força suficiente para suprimir parte das características presentes no voltamograma obtido em presença de ácido perclórico. A adsorção desse ânion, no entanto, ocorre em uma extensão muito inferior que os relatados para outros ânions, como sulfato, acetato ou fosfato (veja Figura 1 e Figura 5). Em Pt(100) os resultados mostraram pouca influência do ânion BF_4^- no voltamograma em ácido perclórico. Dessa forma, a adsorção de tetrafluoroborato em platina pode ser considerada como um exemplo limite para uma pequena perturbação no comportamento observado para perclorato, fluoreto e trifluorometanosulfonato. Santos *et al.*,¹¹³ utilizando microbalança de quartzo, suportaram os resultados apresentados anteriormente bem como a utilização de ânion BF_4^- como eletrólito na oxidação de ácido fórmico.

HALETOS (F^- , Cl^- , Br^- , I^-)

A adsorção de haletos em metais monocristalinos é um exemplo modelar de competição entre as interações adsorbato/metal e

adsorbato/adsorbato. Devido à sua fraca esfera de solvatação, esses ânions se adsorvem facilmente em superfícies metálicas, particularmente em potenciais mais positivos que o *ptz*.¹¹⁵ Os haletos são de longe a classe mais estudada de ânions que se adsorvem especificamente. Não somente devido à sua simplicidade estrutural (monoatômico e monovalente), mas também devido à importância fundamental em eletroquímica interfacial. Os haletos tem papel fundamental na análise da cinética de outros processos de adsorção que possam ocorrer simultaneamente, como deposição UPD de hidrogênio em metais,^{12,116} oxidação de monóxido de carbono^{28,117,118} e outros processos eletroquímicos.^{119,120}

Um fato marcante que diz respeito ao Br e ao I adsorvidos em platina é que a camada de adsorbato formada é estável sob distintas condições experimentais e pode ser formada tanto pelo contato em soluções contendo esses ânions como pela exposição na sua fase vapor. O comportamento eletroquímico em eletrólitos suporte livres de sais desses haletos é o mesmo, independente do procedimento utilizado para a sua formação.^{121,122}

Para os haletos, o grau da força da adsorção específica segue a ordem crescente de $F < Cl < Br < I$, refletindo o decréscimo da energia de solvatação dessas espécies,¹²³ sendo o íon fluoreto considerado um adsorbato sem adsorção específica. A forte interação entre os haletos ($Cl < Br < I$) e a superfície de platina formada durante a adsorção específica dos mesmos envolve a redistribuição da carga eletrônica do ânion para a superfície eletródica, um efeito conhecido como transferência parcial de carga.¹²⁴

Nos estudos de adsorção de cloreto e brometo em Pt(111) o valor encontrado para o número de carga parcial formal está na ordem de $l_x = -1$ para ambas as espécies,^{23,52,125-127} em potenciais superiores a 0,4 V vs. ERH. Para potenciais abaixo de 0,3 V vs. ERH, região na qual o processo de adsorção de hidrogênio começa a ocorrer, os valores de l_x diminuem, indicando uma forte competição entre ânion e hidrogênio pelos sítios superficiais. Assim, a adsorção de hidrogênio passa a contribuir para a carga total medida durante o processo. O intervalo de potencial no qual a adsorção de cloreto ocorre é mais positivo que para o brometo e a sobreposição com a região de adsorção de hidrogênio é menos significativa neste caso. Como resultado, $l_{cr} \approx -1$ situa-se num intervalo mais amplo de potencial, 0,3 V a 0,65 V vs. ERH.^{52,125}

As mudanças no número de carga parcial formal (l_x) podem também ser interpretadas em termos do dipolo formado entre o ânion adsorvido e a carga imagem produzida na superfície eletródica devido à polaridade da ligação metal/adsorbato.^{115,128} Para cloreto e brometo adsorvidos, o valor de $l_x = -1$ aponta que o dipolo formado é próximo de zero, indicando que a adsorção desses ânions sobre Pt(111) está associada à redistribuição da carga, de modo que as espécies podem ser consideradas como o átomo da espécie adsorvida.

Esses resultados ficam facilmente visualizados na Figura 6 onde estão representados os voltamogramas cíclicos de Pt(111) na presença dos íons cloreto e brometo. Nota-se claramente uma simetria entre a varredura catódica e anódica, indicando uma considerável reversibilidade dos fenômenos de adsorção/dessorção. No voltamograma cíclico de Pt(111) em 0,1 mol L⁻¹ HClO₄, enquanto a região de adsorção de hidrogênio não é afetada pela presença dos ânions perclorato, ânions como cloreto e brometo levam à aparição de estados *não-usuais* de adsorção nessa região (> 0,35 V). Neste caso, a sobreposição de processos revela a competição pelos sítios livres superficiais entre ambas as reações.

Além do uso da voltametria cíclica, um grande número de técnicas *ex situ* sensíveis à estrutura superficial como AES (*Auger Electron Spectroscopy*),¹²⁹ LEED (*Low Energy Electron Diffraction*),¹²⁹⁻¹³¹ espalhamento de raios-X^{116,118,131-133} e microscopia eletrônica de tunelamento (STM, do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*)¹³⁴⁻¹³⁹

foram também empregadas para obter informações estruturais sobre haletos adsorvidos em Pt. Os estudos empregando as técnicas citadas mostraram que, dentro de um intervalo de potencial, camadas ordenadas desses ânions são formadas sobre a superfície de Pt. Em geral, os resultados obtidos pelos vários grupos e diferentes técnicas estão em boa concordância.

Em Pt(111), os haletos formam predominantemente camadas empacotadas hexagonalmente, refletindo que as interações laterais entre os adsorbatos ocorrem isotopicamente. Estruturalmente, as camadas de adsorbato formadas por brometo ou iodeto sobre Pt(111) são bastante similares. Para o iodeto, duas estruturas são observadas, ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1° e (3×3),¹⁴⁰⁻¹⁴² sendo que a última possui uma cobertura ligeiramente superior e é formada em potenciais mais positivos. Uma estrutura muito similar é também encontrada para adsorção de brometo em Pt(111), classificada como uma formação (3×3). A célula unitária desta estrutura contém 4 átomos de brometo/iodeto sobre 9 átomos de Pt, levando a uma cobertura de 4/9 da superfície ($\theta_{Br} = 4/9$).^{116,132-136,141-143} Em baixos potenciais, o íon cloreto não forma uma camada compacta ordenada e nenhuma estrutura de longa ordem sobre Pt(111).¹⁴⁰

Para a superfície de Pt(100), os estudos a respeito da adsorção de adsorbatos não são tão abundantes comparados com Pt(111).¹⁴⁴ Estudos utilizando STM em Pt(100) foram apresentados para adsorção de CO e iodeto¹⁴⁵ e em condições *in situ*.^{138,139,146,147} No caso do iodeto, duas estruturas foram observadas, ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°^{139,145-147} em potenciais mais positivos (1 V) e ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ em potenciais mais baixos (0,5 V). Com respeito à adsorção de brometo em Pt(100), Bittner *et al.*¹³⁵ relataram a existência de apenas uma estrutura superficial parcialmente ordenada, enquanto que Orts *et al.*¹³⁷ mostraram estruturas ordenadas descritas como (3×4) – 6Br ($\theta_{Br} = 0,5$). Para superfícies escalonadas, onde há uma variação da densidade de sítios monocristalinos, Garcia-Araez *et al.*,¹²⁷ utilizando diferentes eletrodos monocristalinos de platina de orientação Pt(2n-1, 1, 1) e Pt(n, 1, 0), mostraram que sobre essas superfícies a formação de uma estrutura ordenada de brometo se apresenta na forma de c(2×2) com cobertura ($\theta_{Br} = 0,5$). A diferença na estrutura foi analisada pelas diferentes interações entre as espécies adsorvidas nessas superfícies, já que diferentes orientações de sítios superficiais levam a diferentes energias de adsorção.

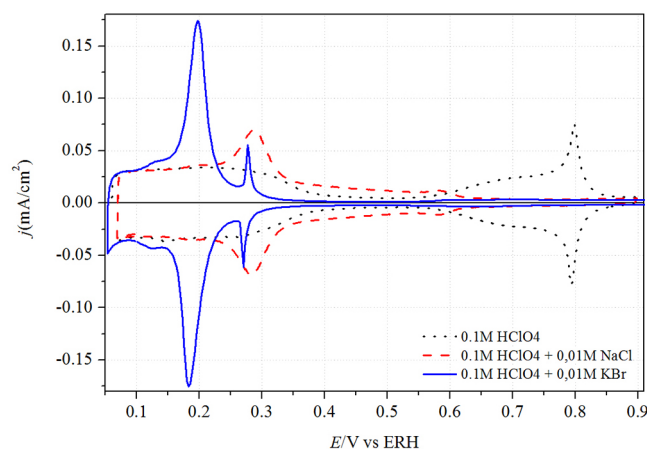


Figura 6. Voltamogramas cíclicos de Pt(111) na presença de diferentes ânions: 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ (preto), 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ + 0,01 mol L⁻¹ NaCl (vermelho), 0,1 mol L⁻¹ HClO₄ + 0,01 mol L⁻¹ KBr (azul). Velocidade de Varredura: 50 mV s⁻¹

A Tabela 1 apresenta, de forma compactada, as metodologias utilizadas em trabalhos já reportados na literatura para estudar a influência de ânions sobre eletrodos de platina.

Tabela 1. Lista de metodologias reportadas na literatura para estudo de ânions sobre eletrodos de platina

| ESPÉCIE | ELETRODO | METODOLOGIA | REFERÊNCIAS |
|---|----------|---------------------------|----------------------------------|
| ClO ₄ ⁻ | Pt(111) | FTIR | 45,47 |
| | Pt(111) | Análises termodinâmicas | 51 |
| | Pt(100) | | |
| OH _{ads} | Pt(111) | Simulações de Monte Carlo | 48 |
| | | LEED | 58 |
| | | Espalhamento de raios-X | 56 |
| | | DFT | 53, 55, 57 |
| | | STM | 18,20,70,71 |
| (bi)sulfato | Pt(111) | radiotraçadores | 14 |
| | | cronocoulometria | 76 |
| | | Análises termodinâmicas | 77 |
| | | Pt(s)[n(111)x(111)] | Análises termodinâmicas |
| HSO ₄ ⁻ | Pt(111) | FTIR | 45,79 |
| SO ₄ ²⁻ | Pt(111) | FTIR | 16,84,86 |
| | Pt(hkl) | FTIR | 15 |
| H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ⁻ | Pt(111) | FTIR | 96 |
| | Pt(100) | | |
| CH ₃ COO ⁻ | Pt(poli) | FTIR | 106,107 |
| | | SFG | 108 |
| | | Espalhamento de raios-X | 116, 118, 132-133, 140, 143, 145 |
| | | FTIR | 118 |
| | | STM | 134-135, 137 |
| | | STM | 135, 138 |
| Br | Pt(100) | LEED | 130 |
| | | AES | 130 |
| | | Dessorção térmica | 130 |
| | | STM | 135 |
| | | STM | 143 |
| | | Espalhamento de raios-X | 143 |
| Cl | Pt(111) | LEED | 130 |
| | | AES | |
| | | Dessorção térmica | |
| Cl, I | Pt(111) | Espalhamento de raios-X | 140 |
| | | STM | 141-142 |
| I ⁻ | Pt(110) | STM | 136 |
| | Pt(100) | STM | 139, 146, 147 |

CONCLUSÃO

As informações apresentadas neste trabalho mostram que os ânions possuem um papel fundamental na compreensão dos processos eletródicos que caracterizam a interface eletrodo/solução. Tais processos se mostram evidentes nos perfis voltamétricos de diferentes superfícies quando estes ânions estão presentes no eletrólito suporte. O intervalo de potencial de aparição dos estados anômalos de adsorção reflete a força de adsorção dos ânions sobre o eletrodo; enquanto que para o perclorato (cuja adsorção é fraca ou inexistente) os estados *não-usais* aparecem em potenciais mais altos, ânions como haletos e sulfato (que se adsorvem fortemente à superfície) apresentam estados *anômalos* que se sobrepõem à região de hidrogênio.

No caso específico dos eletrodos monocristalinos, a sua especificidade na geometria superficial proporciona a obtenção de dados termodinâmicos e espectroscópicos que auxiliam na composição do conhecimento eletroquímico moderno.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela FAPESP (2013/13749-0) e CNPq

(Universal 2013 - 474590/2013-5). Agradecemos ao Prof. J. M. Feliu pelos comentários e contribuições ao trabalho.

REFERÊNCIAS E NOTAS

- Clavilier, J.; Faure, R.; Guinet, G.; Durand, R.; *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *360*, 325.
- Clavilier, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *107*, 211.
- Clavilier, J.; Durand, R.; Guinet, G.; Faure, R.; *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *127*, 281.
- Jerkiewicz, G.; *Electrocatalysis* **2010**, *1*, 179.
- Christmann, K.; Ertl, G.; Pignet, T.; *Surf. Sci.* **1976**, *54*, 365.
- Markovic, N. M.; Schmidt, T. J.; Grgur, B. N.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J.; Ross, P. N.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8568.
- Wagner, F. T.; Ross Jr., P. N.; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, *250*, 301.
- Aberdam, D.; Durand, R.; Faure, R.; El-Omar, F.; *Surf. Sci.* **1986**, *171*, 303.
- Jaaf-Golze, K. A.; Kolb, D. M.; Scherson, D.; *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *200*, 353.
- Scherson, D. A.; Kolb, D. M.; *Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1984**, *176*, 353.

11. Adzic, R. R.; Feddrix, F.; Nikolic, B. Z.; Yeager, E.; *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *341*, 287.
12. Garcia-Araez, N.; Lukkien, J. J.; Koper, M. T. M.; Feliu, J. M.; *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *588*, 1.
13. Gamboa-Aldeco, M. E.; Herrero, E.; Zelenay, P. S.; Wieckowski, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *348*, 451.
14. Kolics, A.; Wieckowski, A.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2588.
15. Iwasita, T.; Nart, F. C.; Rodes, A.; Pastor, E.; Weber, M.; *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 53.
16. Nart, F. C.; Iwasita, T.; Weber, M.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 961.
17. Shingaya, Y.; Ito, M.; *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 425.
18. Braunschweig, B.; Daum, W.; *Langmuir* **2009**, *25*, 11112.
19. Friebel, D.; Broekmann, P.; Wandelt, K.; *physica status solidi (a)* **2004**, *201*, 861.
20. Itaya, K.; *Prog. Surf. Sci.* **1998**, *58*, 121.
21. Souza-Garcia, J.; Climent, V.; Feliu, J. M.; *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1515.
22. Chen, Q.-S.; Solla-Gullon, J.; Sun, S.-G.; Feliu, J. M.; *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7982.
23. Orts, J. M.; Gómez, R.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; Clavilier, J.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1519.
24. Abruña, H. D.; Feliu, J. M.; Brock, J. D.; Buller, L. J.; Herrero, E.; Li, J.; Gómez, R.; Finnefrock, A.; *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 2899.
25. Kuzume, A.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *599*, 333.
26. Souza-Garcia, J.; Ticianelli, E. A.; Climent, V.; Feliu, J. M.; *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 2094.
27. Tanaka, A.; Adzic, R.; Nikolic, B.; *J. Serb. Chem. Soc.* **1999**, *64*, 695.
28. Angelucci, C. A.; Nart, F. C.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 1113.
29. Rodríguez-López, M.; Solla-Gullón, J.; Herrero, E.; Tuñón, P.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; Carrasquillo Jr, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2233.
30. Santos, V. P.; Tremiliosi Filho, G.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 856.
31. <http://surfexp.fhi-berlin.mpg.de/SXinput.html>, acessada em Dezembro 2014
32. Strauss, S. H.; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927.
33. Calvente, J. J.; Marinkovic, N. S.; Kovacova, Z.; Fawcett, W. R.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *421*, 49.
34. Markovic, N.; Hanson, M.; McDougall, G.; Yeager, E.; *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *214*, 555.
35. Yau, S. L.; Itaya, K.; *Colloids Surf., A* **1998**, *134*, 21.
36. Berná, A.; Feliu, J. M.; Gancs, L.; Mukerjee, S.; *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1695.
37. O termo (bi)sulfato aqui utilizado refere-se aos ânions bissulfato (HSO_4^-) e sulfato (SO_4^{2-}) que podem estar presentes na superfície do eletrodo. Maiores detalhes sobre essa diferenciação serão apresentados nos parágrafos seguintes.
38. Howard, S. T.; Attard, G. A.; Lieberman, H. F.; *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *238*, 180.
39. Olivera, P. P.; Parito, E. M.; Sellers, H. In *Interfacial electrochemistry: theory, experiment, and applications*; Wieckowski, A., ed.; Marcel-Dekker: New York, 1999, p 63.
40. Clavilier, J.; Albalat, R.; Gomez, R.; Orts, J. M.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *330*, 489.
41. Climent, V.; Gómez, R.; Feliu, J. M.; *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 629.
42. Climent, V.; Gómez, E.; Orts, J. M.; Feliu, J. M. In *Hydrogen at surface and interfaces*; Jerkiewicz, G.; Feliu, J. M.; Popov, B. N., eds.; The Electrochemical Society: Pennington, NJ, 2000; Vol. 2000-16.
43. Sibert, E.; Faure, R.; Durand, R.; *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *528*, 39.
44. Garcia-Araez, N.; Climent, V.; Rodriguez, P.; Feliu, J. M.; *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6793.
45. Sawatari, Y.; Inukai, J.; Ito, M.; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1993**, *64-65*, 515.
46. Pirug, G.; Bonzel, H. P.; *Surf. Sci.* **1998**, *405*, 87.
47. Markinovic, N. S.; Fawcett, W. R.; Wang, J. X.; Adzic, R. R.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17490.
48. Koper, M. T. M.; Lukkien, J. J.; *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *485*, 161.
49. Alvarez, B.; Feliu, J. M.; Clavilier, J.; *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 379.
50. Hamm, U. W.; Kramer, D.; Zhai, R. S.; Kolb, D. M.; *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *414*, 85.
51. Climent, V.; Gómez, R.; Orts, J. M.; Feliu, J. M.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11344.
52. Garcia-Araez, N.; Climent, V.; Herrero, E.; Feliu, J.; Lipkowski, J.; *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *591*, 149.
53. Michaelides, A.; Ranea, V. A.; De Andres, P. L.; King, D. A.; *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 2161021.
54. Wilke, S.; Natoli, V.; Cohen, M. H.; *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9986.
55. Michaelides, A.; Hu, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4235.
56. Nagy, Z.; You, H.; *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3037.
57. Clay, C.; Haq, S.; Hodgson, A.; *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 461021.
58. Held, G.; Clay, C.; Barrett, S. D.; Haq, S.; Hodgson, A.; *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 1.
59. Ranea, V. A.; Michaelides, A.; Ramirez, R.; De Andres, P. L.; Vergas, J. A.; King, D. A.; *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 136104.
60. Vassilev, P.; Louwarse, M. J.; Baerends, E. J.; *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *398*, 212.
61. Vassilev, P.; Louwarse, M. J.; Baerends, E. J.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23605.
62. Arenz, M.; Stamenkovic, V.; Schmidt, T. J.; Wandelt, K.; Ross, P. N.; Markovic, N. M.; *Surf. Sci.* **2003**, *523*, 199.
63. Markovic, N.; Ross, P. N.; *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *330*, 499.
64. Markovic, N. M.; Schmidt, T. J.; Grgur, B. N.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J.; Ross, P. N.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8568.
65. Berná, A.; Climent, V.; Feliu, J. M.; *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 2789.
66. Clavilier, J.; El Achi, K.; Rodes, A.; *Chem. Phys.* **1990**, *141*, 1.
67. Rodes, A.; El Achi, K.; Zamakhchari, M. A.; Clavilier, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *284*, 245.
68. Markovic, N. M.; Marinkovic, N. S.; Adzic, R. R.; *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *241*, 309.
69. Markovic, N. M.; Marinkovic, N. S.; Adzic, R. R.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *314*, 289.
70. Funtikov, A. M.; Stimming, U.; Vogel, R.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *428*, 147.
71. Funtikov, A. M.; Linke, U.; Stimming, U.; Vogel, R.; *Surf. Sci.* **1995**, *324*, L343.
72. Wan, L. J.; Suzuki, T.; Sashikata, K.; Okada, J.; Inukai, J.; Itaya, K.; *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *484*, 189.
73. Kim, Y. G.; Soriaga, J. B.; Vigh, G.; Soriaga, M. P.; *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *227*, 505.
74. Sato, K.; Yoshimoto, S.; Inukai, J.; Itaya, K.; *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 725.
75. Wan, L. J.; Yau, S. L.; Swain, G. M.; Itaya, K.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *381*, 105.
76. Savich, W.; Sun, S. G.; Lipkowski, J.; Wieckowski, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *388*, 233.
77. Herrero, E.; Mostany, J.; Feliu, J. M.; Lipkowski, J.; *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *534*, 79.
78. Koper, M. T. M.; Lukkien, J. J.; *Surf. Sci.* **2002**, *498*, 105.
79. Faguy, P. W.; Marinkovic, N. S.; Adzic, R. R.; *Langmuir* **1996**, *12*, 243.
80. Cuesta, A.; Kleinert, M.; Kolb, D. M.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 5684.
81. Lachenwitzer, A.; Li, N.; Lipkowski, J.; *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *532*, 85.
82. Shingaya, Y.; Ito, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467*, 299.

83. Shingaya, Y.; Ito, M.; *Surf. Sci.* **1997**, *386*, 34.
84. Su, Z.; Climent, V.; Leitch, J.; Zamlynyy, V.; Feliu, J. M.; Lipkowski, J.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *12*, 15231.
85. Nart, F. C.; Iwasita, T.; Weber, M.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 2093.
86. Iwasita, T.; Nart, F. C.; *Prog. Surf. Sci.* **1997**, *55*, 271.
87. Garcia-Araez, N.; Climent, V.; Rodriguez, P.; Feliu, J. M.; *Langmuir* **2010**, *26*, 12408.
88. García, N.; Climent, V.; Orts, J. M.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; *ChemPhys-Chem* **2004**, *5*, 1221.
89. Souza-García, J.; Angelucci, C. A.; Climent, V.; Feliu, J. M.; *Electrochem. Commun.* **2013**, *34*, 291.
90. Rodes, A.; Clavilier, J.; Orts, J. M.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *338*, 317.
91. Clavilier, J.; Orts, J. M.; Gómez, E.; Feliu, J. M.; Aldaz, A. In *Electrochemistry and Materials Science of Cathodic Hydrogen Absorption and Adsorption*; Conway, B. E.; Jerkiewicz, G., eds.; The Electrochemical Society: Pennington, NJ, 1994; Vol. 94-21.
92. Cuesta, A.; *Surf. Sci.* **2004**, *572*, 11.
93. Garcia-Araez, N.; Climent, V.; Feliu, J.; *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9290.
94. Petrii, O. A.; *Russ. J. Electrochem.* **2013**, *49*, 401.
95. Mostany, J.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; Lipkowski, J.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12787.
96. Weber, M.; Nart, F. C.; De Moraes, I. R.; Iwasita, T.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19933.
97. Mostany, J.; Martínez, P.; Climent, V.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 5836.
98. Berna, A.; Rodes, A.; Feliu, J. M.; Illas, F.; Gil, A.; Clotet, A.; Ricart, J. M.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17928.
99. Ye, S.; Kita, H.; Aramata, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *333*, 299.
100. Gisbert, R.; García, G.; Koper, M. T. M.; *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7961.
101. Shao, M. H.; Adzic, R. R.; *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2415.
102. Colmati, F.; Tremiliosi-Filho, G.; Gonzalez, E. R.; Berná, A.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9114.
103. Delgado, J. M.; Blanco, R.; Orts, J. M.; Perez, J. M.; Rodes, A.; *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 989.
104. Domke, K.; Herrero, E.; Rodes, A.; Feliu, J. M.; *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *552*, 115.
105. Rodes, A.; Pastor, E.; Iwasita, T.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *376*, 109.
106. Shin, J.; Tornquist, W. J.; Korzeniewski, C.; Hoaglund, C. S.; *Surf. Sci.* **1996**, *364*, 122.
107. Iwasita, T.; Pastor, E.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 531.
108. Braunschweig, B.; Mukherjee, P.; Kutz, R. B.; Wieckowski, A.; Dlott, D. D.; *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*.
109. Dal Peraro, M.; Raugei, S.; Carloni, P.; Klein, M. L.; *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1715.
110. Wagner, F. T.; Ross Jr, P. N.; *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *150*, 141.
111. Santos, M. C.; Miwa, D. W.; Machado, S. A. S.; *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 692.
112. Kumara Swamy, B. E.; Schell, M.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5139.
113. Santos, A. L.; Nagao, R.; Oliveira, C. P.; de Lima, R. B.; Varela, H.; *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *660*, 147.
114. Angelucci, C. A.; Souza-García, J.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *646*, 100.
115. Schmickler, W.; *Interfacial electrochemistry*, Oxford University Press: New York, Oxford, 1996.
116. Lucas, C. A.; Markovic, N. M.; Tidswell, I. M.; Ross, P. N.; *Physica B* **1996**, *221*, 245.
117. López-Cudero, A.; Cuesta, A.; Gutierrez, C.; *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *548*, 109.
118. Markovic, N. M.; Lucas, C. A.; Rodes, A.; Stamenkovic, V.; Ross, P. N.; *Surf. Sci.* **2002**, *499*, L149.
119. Wakabayashi, N.; Kitamura, F.; Ohsaka, T.; Tokuda, K.; *Electrochemistry* **1999**, *67*, 1181.
120. Schmidt, T. J.; Paulus, U. A.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J.; *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *508*, 41.
121. Herrero, E.; Feliu, J. M.; Wieckowski, A.; Clavilier, J.; *Surf. Sci.* **1995**, *325*, 131.
122. Hubbard, A. T.; *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 633.
123. Conway, B. E.; *Solid State Ionics* **1997**, *94*, 165.
124. Lorenz, W.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *191*, 31.
125. Garcia-Araez, N.; Climent, V.; Herrero, E.; Feliu, J.; Lipkowski, J.; *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *576*, 33.
126. Li, N.; Lipkowski, J.; *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *491*, 95.
127. García-Araez, N.; Climent, V.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; *Surf. Sci.* **2004**, *560*, 269.
128. Koper, M. T. M.; *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *450*, 189.
129. Markovic, N.; Ross, P. N.; *Langmuir* **1993**, *9*, 580.
130. Garwood Jr, G. A.; Hubbard, A. T.; *Surf. Sci.* **1981**, *112*, 281.
131. Markovic, N. M.; Gasteiger, H. A.; Lucas, C. A.; Tidswell, I. M.; Ross Jr, P. N.; *Surf. Sci.* **1995**, *335*, 91.
132. Adzic, R. R.; Wang, J. X.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4203.
133. Lucas, C. A.; Markovic, N. M.; Ross, P. N.; *Surf. Sci.* **1995**, *340*, L949.
134. Tanaka, S.; Yau, S. L.; Itaya, K.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *396*, 125.
135. Bittner, A. M.; Winterlin, J.; Beran, B.; Ertl, G.; *Surf. Sci.* **1995**, *335*, 291.
136. Bittner, A. M.; Winterlin, J.; Ertl, G.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *388*, 225.
137. Orts, J. M.; Gomez, R.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; Clavilier, J.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2334.
138. Orts, J. M.; Gómez, R.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; Clavilier, J.; *Langmuir* **1997**, *13*, 3016.
139. Vogel, R.; Baltruschat, H.; *Surf. Sci.* **1991**, *259*, L739.
140. Lucas, C. A.; Markovic, N. M.; Ross, P. N.; *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 7964.
141. Chang, S. C.; Yau, S. L.; Schardt, B. C.; Weaver, M. J.; *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4787.
142. Schardt, B. C.; Yau, S. L.; Rinaldi, F.; *Science* **1989**, *243*, 1050.
143. Bonnefont, A.; Varela, H.; Krischer, K.; *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 1260.
144. Rodes, A.; Zamakhchari, M. A.; El Achi, K.; Clavilier, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *305*, 115.
145. Vitus, C. M.; Chang, S. C.; Schardt, B. C.; Weaver, M. J.; *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7559.
146. Baltruschat, H.; Bringemeier, U.; Vogel, R.; *Faraday Discuss.* **1992**, *94*, 317.
147. Vogel, R.; Baltruschat, H.; *Ultramicroscopy* **1992**, *42-44*, 562.