

# Influência dos ânions na eletroxidação de monóxido e carbono em Pt(111)

Camilo Andrea Angelucci<sup>\*a</sup> (PQ), Enrique Herrero <sup>b</sup>(PQ) e Juan M. Feliu <sup>b</sup>(PQ)

\*camilowill@gmail.com

<sup>a</sup> Universidade Federal de Sergipe – Campus Itabaiana

<sup>b</sup> Universidade de Alicante – Instituto de Electroquímica - España.

Palavras Chave: Eletroxidação, Monóxido de Carbono, Pt(111).

## Introdução

A eletroxidação de monóxido de carbono (CO) em superfícies de metais nobres é uma das reações mais estudadas em eletrocatalise. Uma das razões desse interesse deve-se ao fato do CO agir como veneno catalítico em superfícies metálicas como platina além de ser um importante intermediário de reação em muitas reações de oxidação de orgânicos.

O objetivo deste trabalho foi determinar em que extensão a adsorção aniônica está envolvida na resposta eletroquímica da oxidação de monóxido de carbono quando este está dissolvido no eletrólito (CO<sub>bulk</sub>) suporte usando para isso voltametria cíclica de alta velocidade com correção de queda ôhmica.

## Resultados e Discussão

Os experimentos de oxidação de CO foram realizados em superfície de Pt(111) sob configuração de eletrodo menisco rotatório, o qual maiores detalhes podem ser esclarecido na Ref [1]. O voltamograma cíclico de Pt(111) em solução de 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturada com CO estão apresentadas no Inset da Figura 1 (50mV/s). A oxidação de CO em Pt(111) é completamente inibida em potenciais abaixo de 0,95 V. A partir deste potencial inicia o processo de oxidação caracterizado por um pico agudo [2,3]. Esta reação envolve a oxidação da monocamada de CO adsorvido (CO<sub>ads</sub>), formado a potenciais abaixo do pico de ignição, e também CO<sub>bulk</sub> que se adsorve assim que os sítios de Pt(111) são liberados. Após o pico de ignição observa-se uma densidade de corrente constante (*plateau*) na varredura positiva e também na varredura negativa.

Em experimentos a altas velocidades de varredura (10 V/s), o perfil de oxidação de CO<sub>bulk</sub> se mostra diferente. Neste caso, não é mais possível se ver o *plateau*, e a superfície de platina não esta totalmente bloqueada por moléculas de CO adsorvido, já que é possível ver a região de adsorção específica de hidrogênio em Pt (111). Mas a característica principal é a presença da corrente de redução durante a varredura negativa.

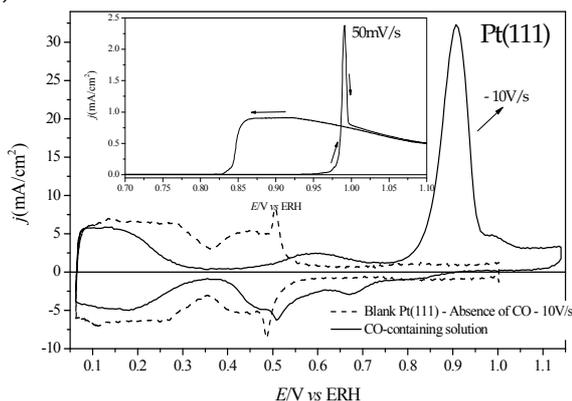
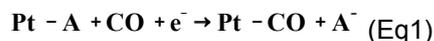


Figura 1: Voltamogramas cíclicos de Pt(111) e em solução de 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> livre e saturada com CO; 50 mV/s (In set) e 10 V/s; 600 rpm.

Após o pico de ignição, a adsorção dos ânions pode ocorrer rapidamente já que o processo acontece a potenciais razoavelmente altos em relação ao potencial de carga zero na Pt(111) em solução de ácido sulfúrico (0,35 V vs. ERH). Dessa forma, os ânions e a molécula de CO competem por sítios livres de platina e assim, ânions devem ser deslocados para que a superfície se torne bloqueada por CO, em uma maneira muito similar aos experimentos de deslocamento por CO [1]. Desta maneira, os resultados voltamétricos sugerem que a corrente de redução deve envolver o deslocamento redutivo dos ânions presentes pelo CO, de acordo com:



## Conclusões

Em conclusão, a oxidação de CO é um processo complexo e que o deslocamento de ânions pelo CO contribui para a velocidade global da reação.

## Agradecimentos

UFS, FAPITEC e Universidad de Alicante

<sup>1</sup>M.D. Macia, J.M. Campina, E. Herrero, J.M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 564 141.

<sup>2</sup>C.A. Angelucci, F.C. Nart, E. Herrero, J.M. Feliu, *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 1113.

<sup>3</sup>C.A. Angelucci, E. Herrero, J.M. Feliu, *J. Solid State Electrochem.* **2007**, 11, 1531.