

Auto-organização dinâmica e o diagnóstico do efeito de modificadores superficiais em eletrocatalise

Nickson Perini (PG), Hamilton Varela*(PQ)

¹Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo

Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos – Av. Trabalhador São Carlense,

Palavras Chave: Eletrocatalise, Platina, Estanho, Bismuto, Ácido Fórmico, Oscilações.

Introdução

O papel de modificadores superficiais em eletrocatalise tem sido atribuído a três principais efeitos: eletrônico, geométrico e a atuação direta do segundo metal em um mecanismo bifuncional. Estudar estes efeitos separadamente é uma tarefa complexa, sendo necessário adotar estratégias experimentais que minimizem um dos efeitos, como a modificação da superfície¹. Auto-organização dinâmica, como oscilações de potencial de eletrodo, pode fornecer informações adicionais aos experimentos convencionais². Desta forma, a eletrocatalise em regime oscilatório de moléculas orgânicas pequenas, vem sendo estudada em superfícies modificadas com estanho³ e bismuto.

Resultados e Discussão

O caminho direto de eletro-oxidação do ácido fórmico (EAF) procede somente em sítios de platina. Assim, a normalização das correntes, pela área de platina não recoberta pelo segundo metal, é um protocolo comum para a comparação da atividade catalítica de diferentes materiais. O estanho, em eletrólito ácido, somente adsorve água e auxilia na formação de espécies oxigenadas prematuramente, que participam do mecanismo bifuncional pela reação de *Langmuir-Hinshelwood*. O bismuto pode atuar da mesma forma, mas, também, tem potencial para adsorção de íons formiato provenientes do equilíbrio ácido/básico do AF. Desta forma, o bismuto pode atuar dois papéis no mecanismo bifuncional. A Figura 1 apresenta o perfil voltamétrico, a 10 mV s^{-1} , do AF em eletrodos de platina e modificados com estanho ou bismuto. Nota-se, nas correntes não normalizadas, Fig.1a, um aumento surpreendente da atividade, no eletrodo de PtBi_{ad}, em potenciais baixos, mesmo em percentual de recobrimento tão baixo quanto $\theta_{\text{Bi}}=0,08$, sendo este aumento incompatível com efeito bifuncional. Por outro lado, o efeito eletrônico pode se estender para além dos átomos de platina vizinhos, o que promove catálise. Considerando os voltamogramas normalizados, Fig.1b, os eletrodos com bismuto e estanho apresentam atividade semelhantes, o que reforçaria atuação destes no mecanismo bifuncional.

Analisando as séries temporais de potencial obtidas durante a EAF, observa-se que, apesar de valores próximos de densidade de corrente, o

comportamento dos processos dinâmicos seguem a tendência dos voltamogramas não normalizados, Fig.1a, ou seja, a frequência de oscilação é cerca de 75 e 22 vezes menor para eletrodos de PtBi_{ad} em relação aos eletrodos de Pt e PtSn_{ad}, respectivamente. Assim, em regime oscilatório, as oscilações são corroboradas pelos voltamogramas não normalizados, compatível com o efeito eletrônico

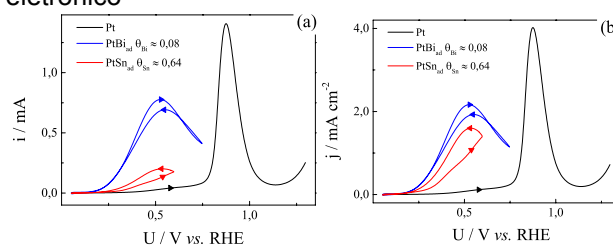


Figura 1. Perfil voltamétrico da EAF em Pt, PtSn_{ad} e PtBi_{ad}, com (a) corrente e (b) densidade de corrente normalizadas pela área de Pt.

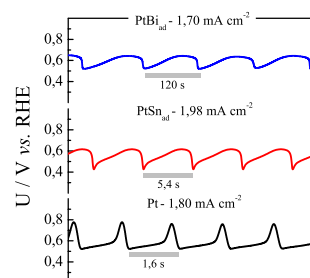


Figura 2. Séries temporais obtidas durante a EAF em eletrodos de platina, PtSn_{ad} e PtBi_{ad} H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e HCOOH $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, 25°C .

Conclusões

A auto-organização dinâmica pode ser usada na avaliação de mecanismos físico-químicos observados em catálise heterogênea e eletrocatalise. Em particular, apresentou-se aqui a elucidação de efeitos do segundo metal em catalisadores a base de platina para a reação de eletro-oxidação de ácido fórmico.

Agradecimentos

À FAPESP, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

¹A. Cuesta, *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 2375–85.

²R. Nagao, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 8294–8.

³N. Perini, *et al.*, *ChemPhysChem*, 2014, **15**, 1753–1760.