

Efeito dos ânions em solução na dinâmica oscilatória da eletrooxidação de metanol sobre platina.

André L. Martins (IC), Hamilton Varela* (PQ)

*varela@iqsc.usp.br

Instituto de Química de São Carlos, USP, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos-SP, Brasil.

Palavras Chave: oscilações, adsorção de ânions, metanol.

Introdução

A reação de eletrooxidação de metanol sob platina tem sido explorada sob o ponto de vista mecanístico, devido à sua potencial aplicação em células à combustível. Adicionalmente, esta reação apresenta algumas complexidades cinéticas que a credenciam a ser estudada como modelo em investigações sobre instabilidades em sistemas electrocatalíticos. Nesse sentido, muito pouco se sabe sobre os processos relacionados à emergência de instabilidades dinâmicas.

Buscou-se investigar a influência de ânions presentes no eletrólito de suporte nos perfis oscilatórios em regime galvanodinâmico, bem como o efeito da perturbação do meio reacional com ânions de diferentes forças de adsorção.

Resultados e Discussão

Varreduras de corrente ($dl/dt = 5 \mu\text{As}^{-1}$) resultaram em oscilações de potencial, nas quais há transição entre regimes quase-harmônico e de período duplo, com o aumento da corrente.

Apenas $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de íons cloreto em solução resultaram em modulação das oscilações, tanto para meio de ácido sulfúrico quanto para ácido perclórico. Como exemplificado na Figura 1, para a faixa de concentrações de ácido perclórico e metanol utilizadas, a presença de Cl^- resulta em redução na amplitude e no período das oscilações.

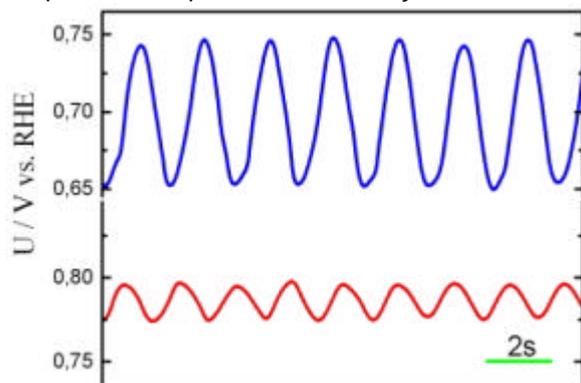


Figura 1: Oscilações galvanostáticas ($I = 1,3\text{mA}$), apresentando o efeito da adição de HCl. Eletrólito:

$[\text{H}_3\text{COH}] = 0,68 \text{ M}$ e $[\text{HClO}_4] = 0,5 \text{ M}$. (sem Cl^-) e (com $[\text{Cl}^-] = 1,2 \times 10^{-4}$).

Em linhas gerais, a presença de cloreto em solução impede a ocorrência de duplicação de período e, em concentrações superiores a 1mM resultam em inibição completa das oscilações. A última observação é explicada simplesmente pelo bloqueio superficial e conseqüente restrição ao estado de altas correntes, nas quais o sistema apresenta oscilações.

Resultados iniciais para adição de HBF_4 , revelam comportamento diferente do esperado para um ânion de forte adsorção como o fluoborato. Para ácido perclórico como eletrólito de suporte, pequenas quantidades de HBF_4 (da ordem de 1mM) suprimiram as instabilidades. Já no caso do ácido sulfúrico como solução eletrolítica, quantidades idênticas do íon foram suficientes para aumentos de 10 a 25% na amplitude das oscilações. Observou-se ainda que a altas correntes há surgimento de padrão oscilatório mais complexo, após duplicação do ciclo-limite.

Assumindo que os ciclos de retro-alimentação positiva e negativa do potencial do eletrodo sejam fortemente dependentes da reação entre CO_{ads} com espécies oxigenadas adsorvidas na superfície, e admitindo o equilíbrio químico entre as espécies BF_4^- e BF_3OH^- , fica claro que as características do ânion advindo do eletrólito de suporte e sua interação com o ânion em questão exerçam papel fundamental na dinâmica instável do sistema.

Conclusões

Instabilidades temporais em regime galvanodinâmico durante reação de eletrooxidação de metanol sob platina mostraram-se sensivelmente relacionadas à presença de ânions em solução, sendo que no caso da perturbação com fluoborato em ácido sulfúrico o incremento de complexidade às oscilações demonstra que as oscilações não podem ser encaradas somente do ponto de vista da força de adsorção dos ânions.

Agradecimentos

À FAPESP (HV: 04/04528-0 e 05/52788-4, ALM: 05/02409-7).